

DS 6 (CCinP) (4 heures)
Électromagnétisme, Electrochimie

La calculatrice est autorisée

La plus grande importance sera apportée au soin de la copie ainsi qu'à la clarté des raisonnements. Toute réponse, même qualitative, se doit d'être justifiée. Les affirmations, même justes, mais non justifiées ne seront pas prises en compte. Les résultats doivent être **encadrés**.

En cas de non respect de ces consignes, un malus sera attribué à la copie comme indiqué dans les tableaux suivants qui stipulent les critères et les effets sur la note le cas échéant :

Critère	Indicateur
Lisibilité de l'écriture	L'écriture ne ralentit pas la lecture.
Respect de la langue	La copie ne comporte pas de fautes d'orthographe ni de grammaire.
Clarté de l'expression	La pensée du candidat est compréhensible à la première lecture.
Propreté de la copie	La copie comporte peu de ratures, réalisées avec soin et les parties qui ne doivent pas être prises en compte par le correcteur sont clairement et proprement barrees.
Identification des questions et pagination	Les différentes parties du sujet sont bien identifiées et les réponses sont numérotées avec le numéro de la question. La pagination est correctement effectuée.
Mise en évidence des résultats	Les résultats littéraux et numériques sont clairement mis en évidence.

Nombre de critères non respectés	Palier de Malus	Effet sur la note
0	0	aucun
1–2	1	–3.3%
3–4	2	–6.7%
5–6	3	–10%

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Exercice 1 : D tatouage par laser

Le tatouage peut être défini comme l'introduction de pigments ou de substances possédant un pouvoir chromatique à la limite entre l'épiderme et le derme (en moyenne à 1 mm de profondeur) dans le but d'en obtenir un dessin permanent. Les techniques d'introduction des pigments sont nombreuses et ont évolué au cours du temps. Cet exercice s'intéresse à l'effa age d'un tatouage par laser, en particulier la question de l'effet du laser sur les pigments.

Les interactions lumière–pigment et lumière–tissu sont toujours un sujet de recherche aujourd'hui, à la fois en physique théorique et en médecine. La diversité des peaux, des pigments, des techniques de tatouage rendent leur modélisation très complexe.

Interactions laser-tissu

Le mécanisme d'action du laser sur le tissu dépend de la durée de l'impulsion et de la quantité d'énergie lib r e. Quatre mécanismes d'action sont prépondérants : l'effet photochimique (aussi appelé photor rapie, obtenu pour des durées d'impulsion longues et une énergie faible), l'effet photothermique, l'effet photoablatif et l'effet électromécanique (obtenu pour des durées d'impulsion très courtes). Dans tous les cas, l'idée est d'apporter de l'énergie via le laser à des cibles. Les différents effets correspondent à des impacts différents de cet apport d'énergie.

Effacement du tatouage

Le tatouage impliquant une incorporation permanente de particules pigmentées dans la peau, retirer un tatouage nécessite leur fragmentation. Les fragments de pigments sont alors assez petits pour être évacués par les phagocytes via le circuit lymphatique.

On cherche à modéliser l'interaction entre l'onde électromagnétique générée par un laser et un milieu isolant non chargé. En effet, la peau, composée majoritairement d'eau et de mélanine, les vaisseaux sanguins, composés d'eau et d'hémoglobine, mais aussi les pigments du tatouage peuvent être considérés comme des milieux isolants non chargés.

Pour comprendre les phénomènes apparaissant lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un tel milieu, l'étude consiste à s'appuyer sur les résultats relatifs à la propagation des ondes électromagnétiques dans le vide. Ainsi, dans les questions suivantes, il est toujours précisé si le milieu considéré est le vide ou un milieu isolant non chargé quelconque.

Q.1 Rappeler les équations de Maxwell dans le vide en précisant leur nom.

Q.2 établir l'équation de propagation vérifiée par le vecteur champ électrique dans le vide.

On rappelle que dans le vide, une solution à l'équation de propagation est l'onde plane progressive sinusoïdale, qu'on choisit se propageant selon la direction \vec{u}_x : $\vec{E} = E_0 \cos(\omega t - kx)\vec{u}_y$. On se place en régime harmonique, on peut donc associer à \vec{E} une grandeur complexe $\underline{\vec{E}} = E_0 \exp(j(\omega t - kx))\vec{u}_y$.

Q.3 En régime harmonique et dans le vide, établir la relation existant entre k et ω .

En régime harmonique et dans un milieu isolant non chargé, on admet que les équations de Maxwell se modifient en remplaçant ϵ_0 par $\epsilon_0 \epsilon_r$, ϵ_r étant la permittivité diélectrique relative complexe du milieu. On obtient alors un vecteur d'onde potentiellement complexe et on le note donc $\vec{k} = \underline{k}\vec{u}_x$ avec \underline{k} complexe.

Q.4 établir que $\underline{k}^2 = \epsilon_r \frac{\omega^2}{c^2}$.

En régime harmonique et dans un milieu isolant non chargé, \underline{k} étant complexe, on peut l'écrire sous la forme $\underline{k} = k' - jk''$, où k' et k'' sont réels et k' est strictement positif.

Q.5 On suppose que k'' est strictement positif. Décrire l'évolution de l'amplitude de l'onde lors de sa propagation. Que peut-on en déduire énergétiquement ?

Q.6 Montrer que si $\varepsilon_r \in \mathbb{R}^+$, alors $k'' = 0$. Comment se comporte alors le milieu de propagation ?

Un pigment noir est caractérisé par un k'' peu dépendant de la longueur d'onde dans le vide et le proche infrarouge. On prend $k'' = 5 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$. On rappelle que le pigment d'un tatouage est situé sous la surface de la peau. Si l'on souhaite effacer celui-ci, il faut que le laser utilisé puisse traverser la peau sans dommage pour celle-ci.

Q.7 En utilisant les courbes de la FIGURE 1 donnant k'' dans la peau en fonction de la longueur d'onde du laser dans le vide, déduire quelles longueurs d'onde de laser sont les plus adaptées pour effacer un tatouage noir.

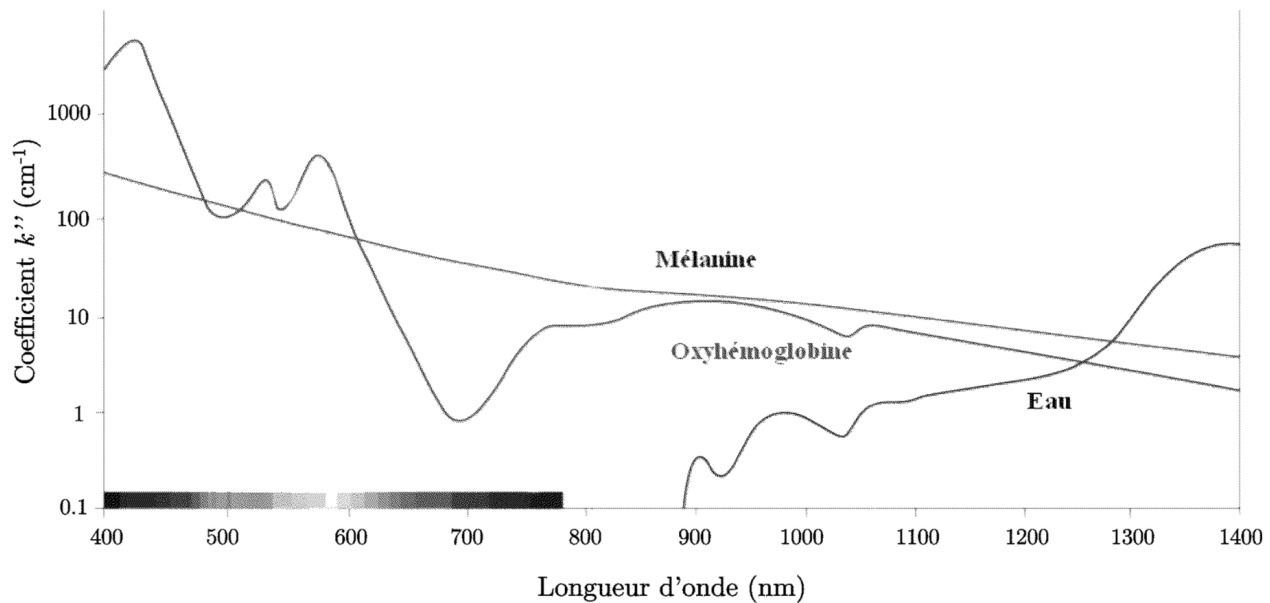


FIGURE 1 – Spectres d'absorption des différents composants principaux de la peau en fonction de la longueur d'onde dans le vide

Q.8 Chaque pigment coloré aura une dépendance différente de son coefficient k'' en fonction de la longueur d'onde incidente. Les spectres d'absorption de la FIGURE 2 ont été obtenus pour différentes encres de tatouage. Quelle est la couleur des encres de chaque jeu de courbes (a , b , c) ?

Q.9 Quelle est la difficulté pour retirer un tatouage multicolore ?

On admet que dans un milieu isolant non chargé, la relation de structure des ondes planes progressives monochromatiques est satisfaite en complexes en prenant \underline{k} au lieu de \vec{k} .

Q.10 En déduire que

$$\vec{B} = \vec{B}_{0,1} e^{-k''x} \cos(\omega t - k'x) + \vec{B}_{0,2} e^{-k''x} \sin(\omega t - k'x)$$

et expliciter $\vec{B}_{0,1}$ et $\vec{B}_{0,2}$ en fonction de E_0 , k' , k'' , ω et \vec{u}_z .

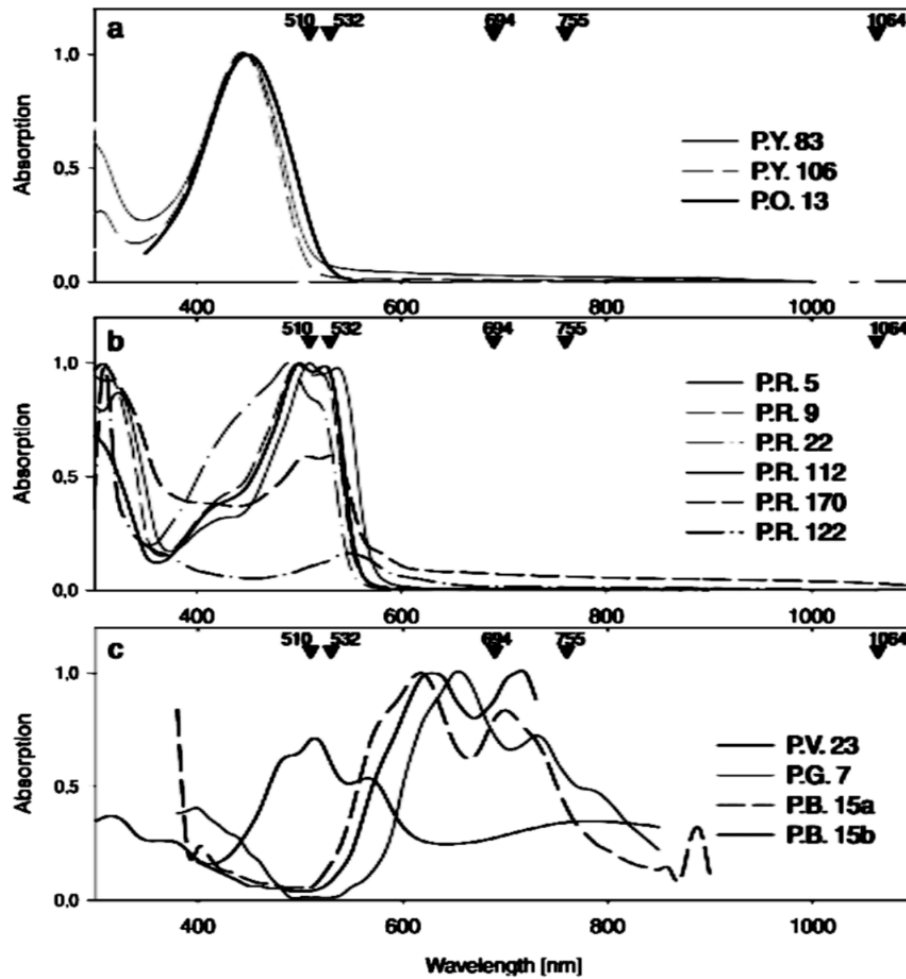


FIGURE 2 – Spectres d'absorption de différentes encres

On considère un échantillon du pigment, qu'on suppose cylindrique d'axe de révolution (Ox). Les données relatives à l'échantillon de pigment figurent en fin d'énoncé. Cet échantillon est éclairé par un laser sur la surface circulaire. L'origine O est placée à la surface du pigment recevant l'onde laser.

- Q.11** On admet que l'expression du vecteur de Poynting est la même que celle dans le vide avec des notations réelles. Déterminer la valeur moyenne dans le temps du vecteur de Poynting.
- Q.12** Donner la signification des termes dans l'équation locale de Poynting rappelée dans le formulaire ?
- Q.13** Déterminer la puissance volumique moyenne $p_v(x)$ cédée par le laser au pigment entre x et $x + dx$ en fonction de k' , k'' , ω et des constantes du problème.
- Q.14** On considère qu'un pigment noir a une longueur d'environ $1 \mu\text{m}$. Si on considère un laser Nd:Yag de longueur d'onde dans le vide 1064 nm , pourquoi peut-on considérer que la puissance volumique cédée au pigment noir est uniforme dans le pigment ?
- Q.15** Sachant que le laser est de diamètre 2 mm et que le constructeur annonce une puissance de 20 MW dans le vide, déterminer la puissance volumique cédée au pigment noir.

La petite taille des pigments permet un confinement de l'énergie qui dépasse le seuil de claquage électrique : un plasma se forme et l'onde de choc associée à l'expansion du plasma engendre des ondes de pression importantes qui détruisent le pigment.

Exercice 2 : Nickelage d'une pièce de fer

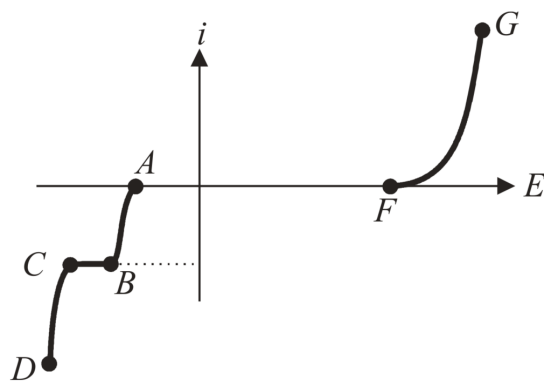
On se propose ici de recouvrir d'une couche mince de nickel, une électrode de fer. On réalise pour cela l'électrolyse d'une solution de sulfate de nickel (Ni^{2+} , SO_4^{2-}), de concentration égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de $pH = 5$. L'autre électrode est une électrode de platine, inattaquable. On utilise un générateur de tension de force électromotrice (f.e.m) e .

- Q.1** Identifier les réactions rédox susceptibles de se produire à l'anode et à la cathode.
- Q.2** Faire un schéma de l'électrolyseur faisant clairement apparaître l'anode, la cathode et le générateur de tension dont on indiquera la polarité, par le fléchage de la f.e.m e . On précisera aussi le sens de circulation du courant électrique et celui des électrons.
- Q.3** D'un point de vue purement thermodynamique, quelle différence de potentiel minimale doit imposer le générateur pour amorcer l'électrolyse souhaitée ?

En pratique, pour un courant de $1,8 \text{ A}$, il faut ajouter des surtensions anodique et cathodique respectivement égales à $0,6 \text{ V}$ et $-0,1 \text{ V}$ en plus d'une surtension notée $U_r = 0,15 \text{ V}$.

- Q.4** À quoi peut correspondre la surtension U_r ?
- Q.5** Quelle est alors la tension délivrée par le générateur ?
- Q.6** En considérant le rendement faradique égal à 100% , quelle masse de nickel peut-on déposer en une heure avec ce courant de $1,8 \text{ A}$?
- Q.7** En réalité, la masse déposée est de $1,75 \text{ g}$. Quelle est la raison de la différence observée ?

La figure suivante donne l'allure des courbes courant-potentiel obtenues expérimentalement.



- Q.8** Associer à chacune des parties AB , CD et FG une demi-équation rédox.
- Q.9** Pour améliorer ce rendement, préconisez-vous de légèrement augmenter ou diminuer la tension délivrée par le générateur ? (justifier la réponse)

Exercice 3 : Chimie des batteries lithium-ion

Aujourd'hui, la plupart des équipements électroniques nomades (ordinateurs, téléphones portables, appareils photo...) sont équipés de batteries lithium-ion, mises en lumière à l'occasion de l'attribution du Prix Nobel de chimie en octobre 2019.

Les premières batteries au lithium utilisaient ce métal sous forme solide. Le problème avec cette technologie est la formation d'excroissances de lithium, appelées dendrites, qui entraînent une dégradation de l'isolation entre l'anode et la cathode, pouvant aller jusqu'à l'apparition de courts-circuits donc de surchauffes, voire d'explosions.

Utiliser le lithium sous forme d'ions, s'intercalant au sein d'électrodes constituées d'autres matériaux, a été l'idée fondatrice de la grande famille des batteries lithium-ion au début des années 1990.

I – Équation-bilan de fonctionnement

Le numéro atomique du lithium est $Z = 3$.

Q.1 Où se situe-t-il dans la classification périodique des éléments chimiques ? Justifier grâce à sa structure électronique.

Q.2 Justifier que l'ion lithium le plus stable soit Li^+ .

La batterie lithium-ion fonctionne sur l'échange réversible d'ions lithium entre une électrode négative carbonée et une électrode positive constituée le plus souvent d'un oxyde de métal de transition. Dans le cas du cobalt Co, l'oxyde a pour formule CoO_2 .

Lors de la charge de la batterie, la réaction électrochimique qui se produit à l'électrode négative est la réduction des ions lithium, s'accompagnant de l'insertion d'un atome de lithium dans la structure graphite de formule C_6 .

Q.3 Écrire la demi-équation rédox de réduction des ions lithium, puis l'équation traduisant l'insertion de l'atome de lithium dans la structure carbonée.

Q.4 En déduire la demi-équation rédox qui a lieu à l'électrode négative lors de la charge.

Dans les deux questions qui suivent, on fait l'hypothèse que les atomes de carbone constituant cette électrode s'organisent selon une structure cubique à faces centrées (cfc).

Q.5 Identifier sur un schéma soigné les sites octaédriques de cette structure et calculer leur habitabilité maximale.

Q.6 Est-ce alors possible de former un alliage d'insertion avec le lithium ? Justifier numériquement et conclure.

À l'électrode positive, des ions lithium se désinsèrent d'un cristal d'oxyde de cobalt lithié de formule LiCoO_2 , formant ainsi le cristal d'oxyde de cobalt CoO_2 .

Q.7 De la même manière que pour l'électrode négative, écrire la demi-équation rédox ayant lieu à l'électrode positive.

Q.8 Finalement, écrire l'équation rédox traduisant le fonctionnement de la batterie.

II – Masse de la batterie

La question précédente a permis de mettre en évidence l'échange d'un électron entre les deux couples rédox en présence.

Q.9 Déterminer la charge électrique maximale Q_{max} , en Coulomb, transférée par gramme d'ions lithium.

- Q.10** En vous aidant des données, déterminer la masse d'ions lithium dans une batterie de téléphone portable.
- Q.11** Quel problème écologique cela peut-il soulever ?
- Q.12** Déterminer, en $W \cdot h$, l'énergie \mathcal{E} de la batterie d'un téléphone portable à 25°C .
- Q.13** En déduire la masse de la batterie. Ce résultat vous semble-t-il plausible ?

III – Rendement

On étudie la décharge de la batterie : le dispositif se comporte comme une pile.

- Q.14** Déterminer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(25^\circ\text{C})$ de la réaction de décharge de la batterie à 25°C .
- Q.15** Déduire de la FIGURE 3 donnant l'évolution de la force électromotrice E de la pile en fonction de la température, l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$.

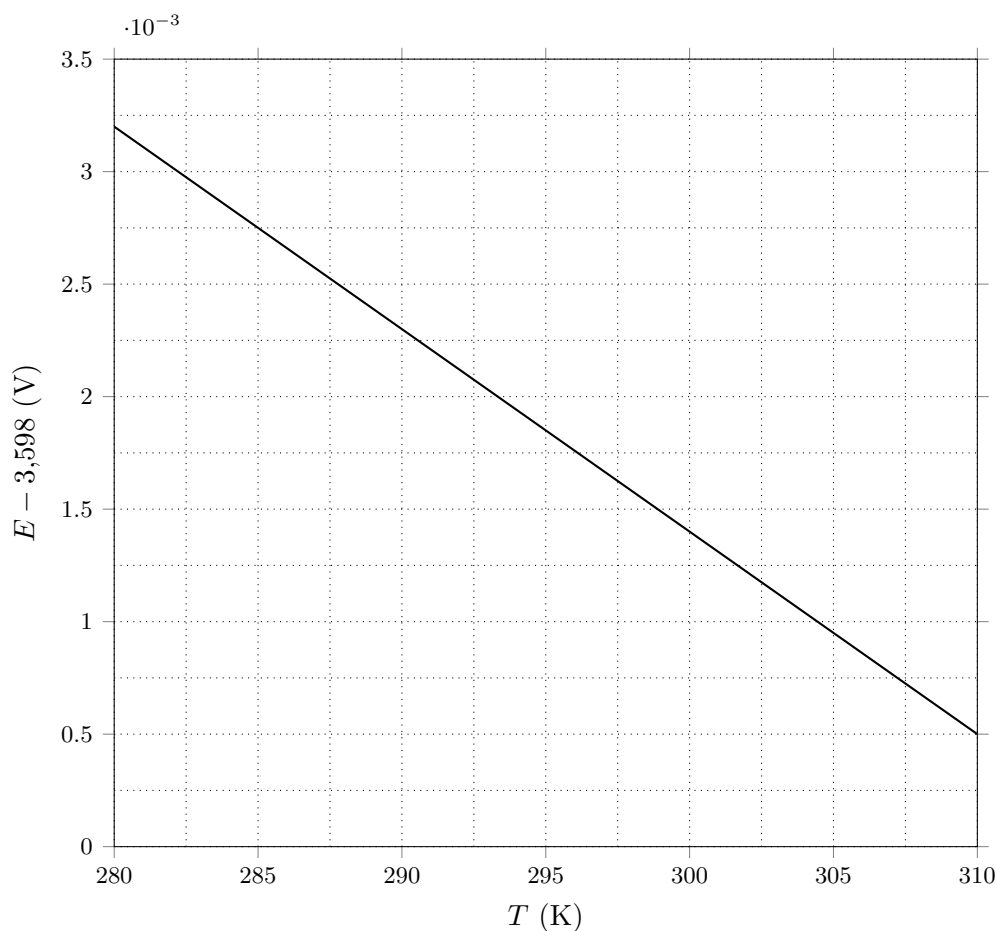


FIGURE 3 – Variation de la fem de la pile Li-ion avec la température (la fem à une température donnée est obtenue en ajoutant 3,598 V à la valeur lue sur l'axe des ordonnées).

- Q.16** Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de décharge.

On définit le rendement de la pile par le rapport du travail électrique sur l'énergie chimique.

- Q.17** Déterminer la valeur du rendement pour la pile lithium-ion.

IV – Caractéristiques de l'électrolyte

L'électrolyte de la pile Li-ion est un liquide qui baigne l'espace inter-électrodes. C'est un solvant organique contenant des sels fluorés de lithium. Hautement inflammable et toxique, il a surtout l'inconvénient d'être instable. Qu'un échauffement le porte au-delà de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ et voilà qu'y démarre une cascade de réactions chimiques exothermiques. Généralement, l'électrolyte est le sel LiPF_6 dissous dans un solvant organique aprotique car le lithium est détruit par tout solvant protique.

Q.18 Qu'est-ce qu'un solvant protique ? Donner un exemple.

Certaines personnes proposent de frotter la batterie pendant plusieurs minutes entre leurs mains pour la recharger.

Q.19 Énoncer la loi d'Arrhénius de la cinétique chimique. Définir les différents termes qui y apparaissent, en précisant leurs unités.

Q.20 Que pensez-vous de la méthode proposée en termes de cinétique chimique ?

Q.21 Que pensez-vous de cette méthode en termes de thermochimie, sachant que la réaction de décharge de la batterie est exothermique ?

Données

Constantes physiques

Permittivité diélectrique du vide :	$\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Perméabilité magnétique du vide :	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$
Célérité de la lumière dans le vide :	$c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Constante d'Avogadro :	$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Charge élémentaire :	$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Faraday	$\mathcal{F} = e\mathcal{N}_A = 96,5 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse de l'électron :	$m_e = 0,91 \times 10^{-30} \text{ kg}$
Constante des gaz parfaits :	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante de Nernst :	$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) \approx 0,06 \text{ V}$
Masse molaire du lithium :	$M = 6,941 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Rayon de l'atome de lithium :	$R_{\text{Li}} = 145 \text{ pm}$
Rayon ionique du lithium :	$R_{\text{Li}^+} = 76 \text{ pm}$
Rayon de l'atome de carbone :	$R_{\text{C}} = 70 \text{ pm}$
Masse molaire du Nickel	$M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Caractéristiques du pigment noir à effacer

Longueur :	$L_p = 1 \mu\text{m}$
Rayon :	$r_p = 1 \mu\text{m}$
Masse volumique :	$\rho_p = 1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Vecteur d'onde pour $\lambda = 1064 \text{ nm}$:	$k' = 3 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ et $k'' = 5 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$

Formulaire

On rappelle l'équation locale de Poynting, traduisant un bilan local d'énergie électromagnétique :

$$\frac{\partial u_{em}}{\partial t} + \vec{j} \cdot \vec{E} + \text{div} \vec{\Pi} = 0$$

Potentieux standards

Couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:	$E^\circ = 1,23 \text{ V}$
Couple H^+/H_2 :	$E^\circ = 0,0 \text{ V}$
Couple Ni^{2+}/Ni :	$E^\circ = -0,23 \text{ V}$

Caractéristiques de la batterie Li-ion d'un téléphone portable usuel

Capacité :	$C = 2675 \text{ mA} \cdot \text{h}$
Énergie massique :	$E_m = 200 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ de batterie
Tension à vide à 25°C :	$E = 3,6 \text{ V}$

● ● ● FIN ● ● ●