

PSI Physique-chimie 2020 : corrigé

Problème 1 : Transmission d'énergie électrique sans fil

Partie A / Étude des bobines utilisées

A1. L'équation de Maxwell-Thomson s'écrit $\boxed{\operatorname{div} \vec{B} = 0}$; celle de Maxwell-Ampère s'écrit

$$\boxed{\operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \left(\vec{j} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right)}$$

Dans le cadre de l'ARQS, l'équation de Maxwell-Ampère s'écrit $\boxed{\operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j}}$.

A2. Soit un contour fermé orienté \mathcal{L} . Par le théorème de Stokes,

$$\oint_{\mathcal{L}} \vec{B} \cdot d\vec{\ell} = \iint_S \operatorname{rot} \vec{B} \cdot d\vec{S}$$

où S est une surface s'appuyant sur \mathcal{L} . Avec $\operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$, $\boxed{\oint_{\mathcal{L}} \vec{B} \cdot d\vec{\ell} = \mu_0 I_{\text{enlacé}}}$.

A3. L'approximation du solénoïde infini est valable si $\boxed{\ell \gg a}$.

A4. Symétries : $(M, \vec{u}_r, \vec{u}_\theta)$ est un plan de symétrie des courants. $\vec{B}(M)$, devant être perpendiculaire à ce plan, est porté par \vec{u}_z .

Invariances : la distribution de courants est invariante par translation selon z , et par rotation selon θ : B ne dépend donc que de r . Finalement, $\boxed{\vec{B}(M) = B(r) \vec{u}_z}$.

A5. Soit un contour d'Ampère rectangulaire ABCD (côté AB confondu avec l'axe Oz), de longueur b et largeur c , entièrement contenu dans le solénoïde. \vec{B} étant selon \vec{u}_z en tout point,

$$\oint_{\text{ABCD}} \vec{B} \cdot d\vec{\ell} = [B(0) - B(c)]b$$

Ce contour n'enlace aucun courant. Par le théorème d'Ampère, il vient $B(0) = B(c), \forall c < a$: $\vec{B}(M)$ est **uniforme** dans le solénoïde.

Pour un contour rectangulaire ABCD (côté AB confondu avec Oz) de longueur b et largeur $c > a$,

$$\oint_{\text{ABCD}} \vec{B} \cdot d\vec{\ell} = B_{\text{int}} b$$

car le champ magnétique est supposé nul à l'extérieur du solénoïde. Le courant enlacé par ce contour valant $I_{\text{enlacé}} = N(b/\ell)i(t)$, il vient, d'après le théorème d'Ampère,

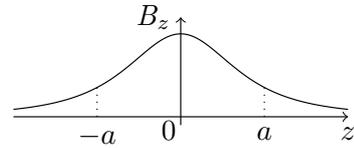
$$\boxed{\vec{B}_{\text{int}} = \frac{\mu_0 N i(t)}{\ell} \vec{u}_z}$$

A6. Tout plan passant par M et contenant \vec{u}_z est plan d'antisymétrie des courants, et donc plan de symétrie du champ magnétique. Ainsi, en tout point M de l'axe Oz, $\vec{B}(M)$ est porté par $\boxed{\vec{u}_z}$.

A7. Le plan $z = 0$ est un **plan de symétrie des courants**, et donc un **plan d'antisymétrie du champ magnétique**. Cette propriété se traduit par $B_z(-z) = B_z(z), \forall z$.

A8. Le champ magnétique est maximal en $z = 0$ et vaut

$$B_{z,\max} = \frac{\mu_0 N i(t)}{2a}$$



Par définition de $z_{1/2}$, $B_z(z_{1/2}) = B_{z,\max}/2$. Il vient

$$\frac{a^2}{2(z_{1/2}^2 + a^2)^{3/2}} = \frac{1}{4a}$$

$$2a^3 = (z_{1/2}^2 + a^2)^{3/2}$$

$$z_{1/2} = a\sqrt{2^{2/3} - 1} \approx 0,77a$$

A9. Étudions la carte de champ du solénoïde.

— Le plan Π , passant par l'axe vertical de la carte de champ et perpendiculaire à celle-ci, est un plan d'antisymétrie des courants. Ce plan est donc un plan de symétrie du champ magnétique. Pour tout couple de points (L,M) symétriques par rapport à Π , on remarque en effet que

$$\vec{B}(M) = \text{sym}_{\Pi}[\vec{B}(L)]$$

— Le plan Π^* , passant par l'axe horizontal de la carte de champ et perpendiculaire à cette dernière, est un plan de symétrie des courants, soit également un plan d'antisymétrie du champ magnétique. Pour tout couple de points (L,N) symétriques par rapport à Π^* , on note effectivement que

$$\vec{B}(N) = -\text{sym}_{\Pi^*}[\vec{B}(L)]$$

On retrouve les mêmes éléments de symétrie sur la carte de champ de la bobine plate.

A10. Les lignes de champ se resserrent aux endroits où **le champ magnétique est plus intense**. Elles sont parallèles aux endroits où **le champ magnétique est uniforme**. Ces propriétés viennent de l'équation locale $\text{div } \vec{B} = 0$: **le champ magnétique est à flux conservatif**.

Partie B / Transfert de puissance : rendement de Yates

B1. Par définition,

$$P_{\text{reçue}} = (u_{R_1} + u_{L_1})i = R_1 i^2 + L_1 i \frac{di}{dt}$$

L'intensité varie en $\cos(\omega t)$; en utilisant les résultats usuels

$$\langle \cos^2(\omega t) \rangle = \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \langle \cos(\omega t) \sin(\omega t) \rangle = \left\langle \frac{\sin(2\omega t)}{2} \right\rangle = 0$$

$$\langle P_{\text{reçue}} \rangle = \frac{R_1 I_0^2}{2}$$

B2. On utilise l'expression du champ magnétique donnée par l'énoncé, en $z = d$, supposé uniforme au niveau de la bobine réceptrice :

$$\Phi = \iint_S \vec{B} \cdot d\vec{S} = \frac{\mu_0 N_1 i(t) a^2}{2(d^2 + a^2)^{3/2}} N_2 S_2 = \frac{\pi \mu_0 N_1 N_2 i(t) a^2 b^2}{2(d^2 + a^2)^{3/2}}$$

B3. Il s'agit du phénomène d'**induction électromagnétique**, découlant de l'équation de Maxwell-Faraday

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

B4. On calcule la fem en utilisant la **loi de Faraday** :

$$e(t) = -\frac{d\Phi}{dt} = \frac{\pi \mu_0 N_1 N_2 a^2 b^2}{2(d^2 + a^2)^{3/2}} \omega I_0 \sin(\omega t)$$

B5. L'inductance propre de la bobine réceptrice étant négligée, cette dernière est parcourue par un courant $i_2 = e/R_2$. De fait,

$$P_{\text{généré}} = e i_2 = \frac{e^2}{R_2} = \frac{1}{R_2} \left[\frac{\pi \mu_0 N_1 N_2 a^2 b^2}{2(d^2 + a^2)^{3/2}} \omega I_0 \sin(\omega t) \right]^2$$

Puisque $\langle \sin^2(\omega t) \rangle = 1/2$,

$$\langle P_{\text{généré}} \rangle = \frac{1}{2R_2} \left[\frac{\pi \mu_0 N_1 N_2 a^2 b^2}{2(d^2 + a^2)^{3/2}} \omega I_0 \right]^2$$

B6. En utilisant les résultats précédents,

$$\eta = \frac{1}{2R_2} \left[\frac{\pi \mu_0 N_1 N_2 a^2 b^2}{2(d^2 + a^2)^{3/2}} \omega I_0 \right]^2 \frac{2}{R_1 I_0^2}$$

$$\eta = k \frac{\mu_0^2 N_1^2 N_2^2 a^4 b^4 \omega^2}{R_1 R_2 (d^2 + a^2)^3} \quad \text{avec} \quad k = \left(\frac{\pi}{2} \right)^2$$

Partie C / Modélisation du couplage : inductance mutuelle

C1. Le flux magnétique créé par un circuit 1, parcouru par un courant i_1 , à travers un circuit 2, s'écrit

$$\Phi_{12} = M i_1 \quad (\text{ou } \Phi_{21} = M i_2)$$

M est en **Henry**.

C2. La loi des mailles dans le circuit 1 s'exprime

$$E = R_1 i_1 + L_1 \frac{di_1}{dt} + M \frac{di_2}{dt}$$

De même, la loi des mailles dans le circuit 2 s'exprime

$$0 = R_2 i_2 + L_2 \frac{di_2}{dt} + M \frac{di_1}{dt}$$

C3. On multiplie la première loi des mailles par i_1 , la seconde par i_2 :

$$Ei_1 = R_1i_1^2 + L_1i_1 \frac{di_1}{dt} + Mi_1 \frac{di_2}{dt} \quad \text{et} \quad 0 = R_2i_2^2 + L_2i_2 \frac{di_2}{dt} + Mi_2 \frac{di_1}{dt}$$

En sommant ces deux équations, on obtient

$$Ei_1 = R_1i_1^2 + R_2i_2^2 + \frac{d\mathcal{E}_{\text{mag}}}{dt} \quad \text{avec} \quad \mathcal{E}_{\text{mag}} = \frac{1}{2}L_1i_1^2 + \frac{1}{2}L_2i_2^2 + Mi_1i_2$$

Ce bilan montre que la puissance fournie par le générateur, Ei_1 , est en partie **dissipée par effet Joule dans les résistances**, en partie **stockée sous forme magnétique dans les bobines**.

C4. En reprenant l'expression de \mathcal{E}_{mag} ,

$$\mathcal{E}_{\text{mag}} = \frac{1}{2}i_2^2 \left[L_1 \left(\frac{i_1}{i_2} \right)^2 + L_2 + 2M \left(\frac{i_1}{i_2} \right) \right]$$

Avec $x = i_1/i_2$,

$$\mathcal{E}_{\text{mag}} = \frac{1}{2}i_2^2 P(x) \quad \text{avec} \quad P(x) = L_1x^2 + 2Mx + L_2$$

C5. Puisque $\mathcal{E}_{\text{mag}} \geq 0$, $P(x) \geq 0$. Graphiquement, la fonction $x \rightarrow P(x)$ est une parabole tournée vers le haut. Pour assurer que cette fonction soit positive pour tout x , il faut que le discriminant de $P(x)$ soit négatif ou nul :

$$\Delta = (2M)^2 - 4L_1L_2 \leq 0$$

Il vient $M \leq \sqrt{L_1L_2} = M_{\text{max}}$.

C6. On peut par exemple citer :

- les transformateurs, permettant d'élever ou d'abaisser la tension dans les lignes électriques ;
- les moteurs électriques, comportant un circuit primaire fixe et un circuit secondaire mobile ;
- les alternateurs, fonctionnant dans le sens contraire des moteurs ;
- le chauffage par induction (four, plaque) ;
- la détection à boucle inductive (détecteur de métaux, de véhicules) ;
- la transmission d'informations par radio-identification (RFID), mise en œuvre par exemple dans les portiques de sécurité...

Partie D / Résultats expérimentaux

D1. En observant la figure 9, on trouve $\eta_{\text{max}} = 7,5 \cdot 10^{-2}$ et $f_{\text{max}} = 15 \text{ kHz}$.

D2. Puisque $\omega = 2\pi f$, la loi de Yates prédit une **variation quadratique du rendement avec la fréquence**. Aux basses fréquences, η croît avec f (cette variation semble plutôt linéaire) ; aux hautes fréquences, η décroît avec f , **en désaccord avec la loi de Yates**.

D3. D'après le cours, $\omega_0 = 1/\sqrt{LC}$.

D4. Avec la question précédente, $\omega_{\text{max}} = 2\pi f_{\text{max}} = 1/\sqrt{LC_p}$. D'où

$$C_p = \frac{1}{L(2\pi f_{\text{max}})^2} = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ F}$$

D5. Si on écarte la bobine 2 sur le côté, les lignes de champ s'inclinent par rapport au plan de ses spires. De fait, le flux magnétique $\Phi = \iint_S \vec{B} \cdot d\vec{S}$ diminue, de même que η . En observant la carte de champ de la figure 5, cet effet est d'autant plus marqué que d est petit.

D6. Cette fois, le rendement diminue beaucoup moins sur les côtés. En tournant la bobine 2, **celle-ci reste approximativement alignée avec les lignes de champ : le flux magnétique Φ varie donc très peu**, de même que η , contrairement à la question précédente.

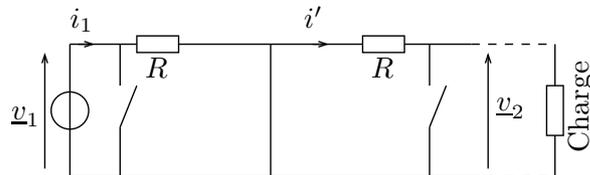
Partie E / Fonction de transfert

E1. En l'absence de couplage, $M = 0$ soit $k = 0$: on en déduit $v_2 = 0$. On peut vérifier ce résultat en remplaçant dans le montage la bobine d'inductance propre kL par un fil. Par un théorème du pont diviseur de tension,

$$v_2 = \frac{\frac{1}{jC\omega}}{\frac{1}{jC\omega} + R + jL\omega} 0 = 0$$

E2. Une loi des mailles au niveau du circuit secondaire impose $0 = R\underline{i}' + v_2$. Or, $\underline{i}' = 0$ d'après la loi des nœuds, soit $v_2 = 0$ aux basses fréquences. Ce résultat est confirmé par la fonction de transfert :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} |H| = 0$$



E3. • Aux basses fréquences,

$$H \sim \frac{j\omega Lk}{R}$$

On en déduit pour G_{dB} une pente de $+20 \text{ dB/décade}$. Graphiquement, on constate effectivement une croissance de -65 à -45 dB quand f varie de 10^2 à 10^3 Hz .

• Aux hautes fréquences,

$$H \sim \frac{k}{\omega^2 LC(k^2 - 1)}$$

On en déduit pour G_{dB} une pente de -40 dB/décade . Graphiquement, on constate effectivement une décroissance de -60 à -100 dB quand f varie de 10^5 à 10^6 Hz .

E4. Par identification, on obtient $H_0 = k$, $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ et $Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}}$.

E5. Il y a phénomène de résonance lorsque $|H|$ est maximal pour une fréquence particulière f_r non nulle à déterminer. En posant $x = \omega/\omega_0$, cela revient à imposer que la quantité suivante

$$f(x) = (1 - x^2)^2 + \left(\frac{x}{Q}\right)^2$$

soit minimale. Calculons sa dérivée :

$$f'(x) = -4x + 4x^3 + \frac{2x}{Q^2} = 4x \left(-1 + x^2 + \frac{1}{2Q^2}\right)$$

La dérivée s'annule pour $x_r = \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}}$ (la racine carrée est bien définie car $Q = 17$). On en déduit

$$\omega_r = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{R^2 C}{2L}}$$

$$f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \sqrt{1 - \frac{R^2 C}{2L}} = 31 \text{ kHz}$$

Cette valeur est **cohérente** avec le diagramme de Bode en gain fourni.

E6. D'après la question précédente, f_r **ne dépend pas de k** . La fréquence de résonance ne dépend donc pas de la distance d séparant les circuits primaire et secondaire, ce qui est très pratique : on peut transférer un maximum de puissance **sans avoir besoin d'accorder la fréquence de travail à la mesure de d** .

Partie F / Résultats expérimentaux

F1. La fréquence de résonance expérimentale vaut $f_r = 34 \text{ kHz}$, du **même ordre de grandeur** que la prédiction théorique, 31 kHz. L'écart peut être dû aux capacités parasites non prises en compte, à la précision sur la valeur des composants...

F2. Le facteur de qualité valant $Q = 17$, on peut approximer la pulsation à la résonance : $\omega_r \approx \omega_0$. D'après l'expression simplifiée de H , Le gain à la résonance vaut alors

$$G_{\text{dB,max}} = 20 \log(Qk)$$

Expérimentalement, on relève $G_{\text{dB,max}} = -6 \text{ dB}$ à la résonance, soit

$$k = \frac{10^{-6/20}}{Q} = 0,03$$

L'hypothèse $k \ll 1$ est donc vérifiée.

F3. On relève par exemple à la fréquence $f = 50$ kHz un gain $G_{\text{dB}} \approx -20$ dB. À cette fréquence, $x = \omega/\omega_0 = 1,5$. Soit

$$G_{\text{dB}} = 20 \log \left[\frac{k}{\sqrt{(1-x^2)^2 + (x/Q)^2}} \right] = -20$$

Par ailleurs,

$$G_{\text{dB}} = 20 \log \left[\frac{Qk}{\sqrt{Q^2(1-x^2)^2 + x^2}} \right] = G_{\text{dB, max}} - 10 \log \left[Q^2(1-x^2)^2 + x^2 \right]$$

$$10 \log \left[Q^2(1-x^2)^2 + x^2 \right] = 14$$

$$Q^2(1-x^2)^2 + x^2 = 10^{1,4}$$

$$Q = \sqrt{\frac{10^{1,4} - x^2}{(1-x^2)^2}} \approx 4$$

On est assez loin de la valeur attendue : $Q = 17$. On pourrait à nouveau invoquer des effets non pris en compte : résistances internes des bobines, capacités parasites, pertes par rayonnement, effet de peau abordé dans la sous-partie suivante.

F4. Sur la figure 16, on lit $\boxed{\eta'_{\text{max}} = 2,2 \cdot 10^{-1}}$. On a $\eta'_{\text{max}} \simeq 3\eta_{\text{max}}$: **le couplage résonant s'avère 3 fois plus efficace que le couplage non résonant.**

F5. Il faut travailler à la fréquence de résonance : **le rendement décroît assez vite dès que l'on s'en éloigne.** Afin d'optimiser la transmission de puissance, il faut choisir $Q = \sqrt{L/C}/R$ le plus grand possible, donc **R et C plutôt petits, et L plutôt grand.**

F6. Un noyau ferromagnétique permet d'augmenter le champ \vec{B} , donc les inductances propres et mutuelles, soit aussi **le facteur de qualité et le coefficient de couplage.** Avec plusieurs résonateurs successifs, on guide le flux magnétique, ce qui augmente le **coefficient de couplage.** Dans les deux cas, **la transmission de puissance est améliorée.**

Partie G / Travaux de recherche

G1. Le pas de l'hélice $h/n = 3,8$ cm étant très inférieur au rayon r , on peut approximer la longueur de l'hélice par

$$\boxed{\ell = n 2\pi r = 9,9 \text{ m}}$$

On obtiendrait le même résultat avec la formule exacte $\ell = \sqrt{(n 2\pi r)^2 + h^2}$. En utilisant l'expression de R_0 donnée,

$$\boxed{R_0 = \sqrt{\frac{\mu_0 \omega}{2\sigma}} \frac{\ell}{4\pi a} = \sqrt{\frac{\mu_0 \pi f}{\sigma}} \frac{\ell}{4\pi a} = 2,1 \cdot 10^{-1} \Omega}$$

G2. Il s'agit du phénomène d'**effet de peau** : les courants se concentrent à la périphérie du conducteur, sur une épaisseur typique δ dont la formule est rappelée dans l'énoncé. La surface parcourue par les courants est de l'ordre de $S' = 2\pi a \delta$. En l'injectant dans l'expression classique de la résistance d'un conducteur ohmique,

$$R_0 = \frac{\ell}{\sigma S'} = \sqrt{\frac{\mu_0 \omega}{2\sigma}} \frac{\ell}{2\pi a}$$

À un facteur 2 près (d'origine géométrique), **on trouve la même expression que l'énoncé.**

G3. L'épaisseur de peau vaut

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \sigma \omega}} = 21 \mu\text{m} \ll a$$

Il faut donc tenir compte du fait que **les courants sont localisés en surface**.

G4. Le facteur de qualité Q varie en $1/R_0$. S'il y a de l'oxyde de cuivre moins conducteur en surface, **la résistance augmente donc Q diminue** : c'est cohérent.

G5. La forme de $i(x,t)$ est celle d'une **onde stationnaire monochromatique**, comme l'élongation d'une **corde vibrante** fixée en ses deux extrémités par exemple. On remarque que i s'annule en $x = \pm \ell/2$ quelque soit t , et atteint un maximum (en valeur absolue) en $x = 0$. Ce mode possède donc **deux nœuds et un ventre**.

G6. Entre t et $t + dt$, la variation de charge du tronçon d'épaisseur dx s'écrit

$$d^2q = [\lambda(x,t + dt) - \lambda(x,t)]dx \simeq \frac{\partial \lambda}{\partial t} dx dt$$

Cette variation de charge peut par ailleurs s'écrire

$$d^2q = [i(x,t) - i(x + dx,t)]dt \simeq -\frac{\partial i}{\partial x} dx dt$$

On en déduit

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{\partial i}{\partial x} = \frac{I_0 \pi}{\ell} \sin\left(\frac{\pi x}{\ell}\right) \cos(\omega t)$$

En intégrant,

$$\lambda(x,t) = \frac{I_0 \pi}{\ell \omega} \sin\left(\frac{\pi x}{\ell}\right) \sin(\omega t)$$

en ayant choisi la constante d'intégration nulle (pas de charges si $I_0 = 0$). On en déduit l'amplitude

$$\lambda_0 = \frac{I_0 \pi}{\ell \omega}$$

Les profils $i(x,t)$ et $\lambda(x,t)$ sont temporellement déphasés de $\boxed{\pi/2}$: ils sont en quadrature.

G7. Calculons $q_0(t)$:

$$q_0(t) = \int_{-\ell/2}^0 \lambda(x,t) dx$$

$$q_0(t) = -\frac{\lambda_0 \ell}{\pi} \sin(\omega t) \left[\cos\left(\frac{\pi x}{\ell}\right) \right]_{-\ell/2}^0 = -\frac{\lambda_0 \ell}{\pi} \sin(\omega t)$$

L'imparité spatiale de la fonction $\lambda(x,t)$ montre immédiatement qu'on a une charge $-q_0(t)$ dans l'autre moitié du fil. On en déduit leur amplitude commune

$$q_0 = \frac{\lambda_0 \ell}{\pi}$$

G8. Dans l'ARQS, le temps de propagation τ est négligeable devant la période T des signaux. Ici, $T \simeq 10^{-7}$ s et $\tau \simeq \ell/c \simeq 3 \cdot 10^{-8}$ s. On n'a pas $\tau \ll T$, donc **l'ARQS n'est pas valable**. On pouvait le prévoir en remarquant que l'intensité $i(x,t)$ n'est pas la même en tout point du fil, à un même instant t .

Problème 2 : Chimie des batteries lithium-ion

Partie H / Équation-bilan de fonctionnement

H1. Li se situe à la 2^{ème} ligne, à la 1^{ère} colonne. Par les règles de Klechkowski et Pauli,



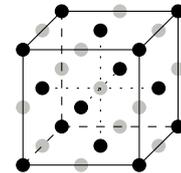
H2. Suite à la perte d'un électron, l'ion Li^+ a une configuration électronique $1s^2$ (sous-couche saturée) soit celle d'un gaz noble, d'où sa **stabilité**.

H3. La réduction des ions Li^+ se traduit par la demi-équation $\boxed{\text{Li}_{(\text{aq})}^+ + e^- = \text{Li}_{(\text{s})}}$.

L'insertion de Li dans le graphite s'écrit $\boxed{\text{Li}_{(\text{s})} + \text{C}_{6(\text{s})} = \text{LiC}_{6(\text{s})}}$.

H4. En sommant les équations précédentes, $\boxed{\text{Li}_{(\text{aq})}^+ + \text{C}_{6(\text{s})} + e^- = \text{LiC}_{6(\text{s})}}$.

H5. Les sites octaédriques (disques gris) sont situés au centre de chaque arête, et au centre de la maille. La relation de contact entre atomes C selon les diagonales des faces s'écrit $a\sqrt{2} = 4R_C$. Les sites O peuvent contenir un atome Li de rayon maximal r_{max} tel qu'il y ait contact C-Li-C sur une arête :



$$R_C + 2r_{\text{max}} + R_C = a$$

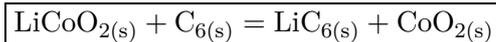
En injectant la relation précédente,

$$\boxed{r_{\text{max}} = \frac{a}{2} - R_C = (\sqrt{2} - 1)R_C = 29 \text{ pm}}$$

H6. On remarque que $R_{\text{Li}} > r_{\text{max}}$: **c'est impossible de faire un alliage d'insertion**. En réalité, le **graphite n'adopte pas une maille cfc**, mais une structure bidimensionnelle « en feuillets ».

H7. La désinsertion des ions Li^+ se traduit par $\boxed{\text{LiCoO}_{2(\text{s})} = \text{Li}_{(\text{aq})}^+ + \text{CoO}_{2(\text{s})} + e^-}$.

H8. On somme les demi-équations aux deux électrodes, en simplifiant les électrons et les ions Li^+ :



Partie I / Masse de la batterie

I1. Les demi-équations précédentes montrent que pour un ion Li^+ formé à une électrode puis consommé à l'autre, il y a un électron mis en jeu. 1 mole d'ions Li^+ correspondent donc à \mathcal{N}_a électrons, de charge $e\mathcal{N}_a = \mathcal{F}$ en valeur absolue. La quantité de matière n dans une masse m d'ions Li^+ vaut $n = m/M_{\text{Li}}$. On en déduit la charge pour 1 gramme d'ions Li^+ :

$$\boxed{Q_{\text{max}} = \frac{m\mathcal{F}}{M_{\text{Li}}} = 1,390 \cdot 10^4 \text{ C}}$$

I2. La capacité de la batterie vaut

$$\text{Cap} = 2\,675 \text{ mA.h} = 2\,675 \times \frac{3\,600}{1\,000} \text{ A.s} = 9,630 \cdot 10^3 \text{ C}$$

On en déduit la masse d'ions Li^+ dans la batterie :

$$\boxed{m = \frac{\text{Cap}}{Q_{\text{max}}} = 0,692\,8 \text{ g}}$$

J3. Le lithium est **très rare, peu recyclable et les ressources sont limitées**. Il est extrait de minéraux dans des **mines très polluantes** dans des pays en voie de développement, avec défrichage massif des forêts qui gênent l'excavation...

J4. La puissance fournie par la batterie s'exprime $P = Ei$ avec $i = \delta q/dt$. On obtient l'énergie \mathcal{E} en intégrant P sur la durée de fonctionnement :

$$\mathcal{E} = \int_0^{Cap} E \delta q = E Cap = 9,6 \text{ W.h}$$

J5. La masse de la batterie s'obtient en divisant l'énergie \mathcal{E} par l'énergie massique fournie :

$$m_b = \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_{\text{massique}}} = 48 \text{ g} : \text{le résultat obtenu est crédible.}$$

Partie J / Rendement

J1. On utilise la relation $\Delta_r G = -\nu \mathcal{F} E$, avec $\nu = 1$ électron échangé. Par ailleurs, tous les constituants engagés dans l'équation-bilan sont solides ; chaque constituant est considéré pur, seul dans sa phase. On peut donc assimiler enthalpie libre et enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G^\circ = -\mathcal{F} E = -3,5 \cdot 10^2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

J2. Le lien entre entropie standard de réaction et enthalpie libre standard de réaction s'écrit

$$\Delta_r S^\circ = - \left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T} \right)_P$$

Dans l'approximation d'Ellingham, on peut réécrire la dérivée comme

$$\Delta_r S^\circ = - \frac{\Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_1^\circ}{T_2 - T_1} = \mathcal{F} \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1}$$

À $T_1 = 280 \text{ K}$, $E_1 = E_{\text{ref}} + 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ V}$; à $T_2 = 310 \text{ K}$, $E_2 = E_{\text{ref}} + 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ V}$. On en déduit

$$\Delta_r S^\circ = -8,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

J3. Avec la relation entre grandeurs standard de réaction $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ$$

En l'appliquant par exemple à la température $T = 310 \text{ K}$ pour laquelle $E = 3,5985 \text{ V}$,

$$\Delta_r H^\circ = -\mathcal{F} E + T \Delta_r S^\circ = -3,5 \cdot 10^2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

J4. L'énergie chimique s'apparente à la variation d'enthalpie au cours de la durée de fonctionnement de la pile : $|\Delta H| = n |\Delta_r H^\circ|$. Or, avec une masse $m = 0,6928 \text{ g}$ d'ions Li^+ ,

$$n = \frac{m}{M_{\text{Li}}} = 9,981 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

soit $|\Delta H| = 3,5 \cdot 10^4 \text{ J}$. Par ailleurs, l'énergie électrique vaut $\mathcal{E} = 9,6 \text{ W.h} = 3,5 \cdot 10^4 \text{ J}$. On en déduit le rendement

$$\eta = \frac{\mathcal{E}}{|\Delta H|} \approx 1 : \text{le rendement est très proche de } 100\%.$$

Partie K / Caractéristiques de l'électrolyte

K1. Un solvant protique est capable de **céder des protons** H^+ . Exemple : **H_2O** .

K2. La loi d'Arrhenius est donnée par

$$\boxed{\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}}$$

avec k la constante de vitesse (son unité dépend de l'ordre de la réaction), T la température (en K), E_a l'énergie d'activation (en $J \cdot mol^{-1}$), $R = 8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ la constante des gaz parfaits.

K3. Si la température augmente, k augmente : la vitesse de réaction est augmentée, mais cela n'inversera pas le sens spontané de la réaction : **la batterie ne se recharge pas**.

K4. On avait montré que $\Delta_r H^\circ < 0$: la décharge est effectivement exothermique. En chauffant la batterie, d'après la relation de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

l'équilibre est déplacé dans le sens endothermique donc celui de la charge. Bien que cette idée soit valable d'un point de vue thermodynamique, elle est probablement très peu efficace puisque $\Delta_r G^\circ$ **ne dépend presque pas de la température** ($|\Delta_r S^\circ|$ est faible).