



DEVOIR SURVEILLÉ 8 – PHYSIQUE-CHIMIE

D.Malka – MPSI 2017-2018 – Lycée Saint-Exupéry

13.04.2018

Problème 1 – Une pile au lithium

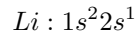
1. Le lithium et ses propriétés

1.1 L'élément lithium

L'isotope le plus abondant (92,5%) sur terre est ${}^7_3\text{Li}$.

1.1.1 Le lithium ${}^7_3\text{Li}$ est constitué de 3 protons et 4 neutrons. Sa masse molaire : $M_{\text{Li}} \approx 7,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.1.2 Configuration électronique de l'atome de Lithium.



1.1.3 En perdant un électron, le lithium atomique forme l'ion lithium $\text{Li}^+ : 1s^2$, très stable car sa couche de valence ($1s$) est saturée.

1.1.4 Le lithium est un alcalin. C'est un très bon réducteur.

1.2 Structure cristalline

À une température ordinaire, le lithium cristallise dans un système cubique centré (fig.1) de paramètre de maille $a = 0,35 \text{ nm}$.

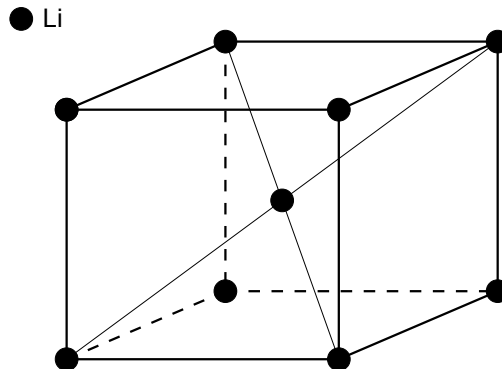


FIGURE 1 – Réseau cubique centré

Masse volumique :

$$\rho = \frac{2m_{\text{Li}}}{a^3}$$

$$\Leftrightarrow \rho = \frac{2M_{\text{Li}}}{N_A a^3}$$

A.N. : $\rho = 542,4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

2. Structure du chlorure de thionyle

Formule de Lewis pour le chlorure de thionyle $SOCl_2$.

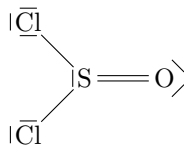
S : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$: 6 électrons de valence

O : $1s^2 2s^2 2p^6$: 6 électrons de valence

Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^7$: 7 électrons de valence

Nombre total d'électrons de valence : $N = 6 + 6 + 2 \times 7 = 26$

Doublets électroniques à placer sur la molécule : $D = \frac{N}{2} = 13$



3. La pile au lithium

Une modélisation simple d'une pile au lithium est proposée ici. Une des électrodes est constituée de lithium $Li(s)$, l'autre est une électrode liquide qui joue en même temps le rôle d'électrolyte.

3.1 Schéma de la pile : fig.2.

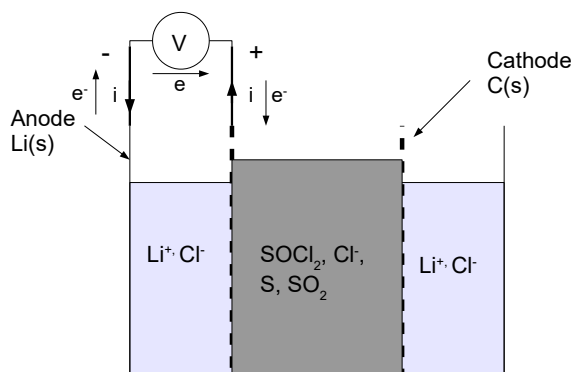
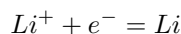


FIGURE 2 – Représentation schématique de la pile au lithium

3.2 Électrode de lithium

Formule de Nernst :

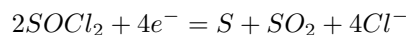


$$E(Li^+/Li) = E^0(Li^+/Li) + 0,06 \log \left(\frac{[Li^+]}{c^\circ} \right)$$

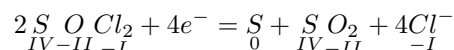
A.N. : pour $[Li^+] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, $E(Li^+/Li) = -3,15 \text{ V}$

3.3 Électrode liquide au chlorure de thionyle ($SOCl_2$)

Elle est constituée d'une électrode de carbone poreux remplie de chlorure de thionyle. Ce dernier est à la fois le solvant et l'électrolyte. La demi-équation est :



3.3.1



3.3.2 Le soufre subit une réduction donc l'électrode liquide est la cathode.

3.4 Bilan de la pile

3.4.1 Schéma de la pile : fig.2.

3.4.2 Equation-bilan de la réaction de la pile.



$$\text{Constante d'équilibre : } K = 10^{4 \frac{E^0(SOCl_2/S) - E^0(Li^+/Li)}{0,06}} \approx K = 10^{4 \frac{E - E^0(Li^+/Li)}{0,06}}.$$

A.N. : $K = 2,15 \cdot 10^{245}$: la réaction est quasi-totale.

3.4.3 F.é.m de la pile.

$$e = E - E(Li^+/Li)$$

A.N. : $e = 3,8 V$. C'est plus élevé que la f.e.m. d'une pile alcaline (1,5 V).

3.4.4 Masse de l'électrode de lithium.

La capacité Q de la pile est donnée par :

$$Q = zN_A \xi_f e$$

avec $z = 4$ le nombre d'électrons échangés dans l'équation-bilan, e la charge élémentaire et ξ_f l'avancement final de la réaction.

Si on suppose que le lithium métallique est en défaut alors :

$$n_{Li}^f = 0$$

$$\Leftrightarrow n_{Li}^i - 4\xi_f = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{m_{Li}}{M_{Li}} = 4\xi_f$$

$$\Leftrightarrow m_{Li} = 4\xi_f M_{Li}$$

avec $\xi_f = \frac{Q}{zN_A e}$ d'où :

$$m_{Li} = 4 \frac{Q}{zN_A e} M_{Li}$$

A.N. : $m_{Li} = 58,9 mg$

3.5 Il faut jeter les piles usagées dans un conteneur spécial en vue d'un traitement ultérieur.

Problème 2 – Quantification de l'orbite cyclotron des électrons dans un semi-conducteur

1. Orbites cyclotron classiques

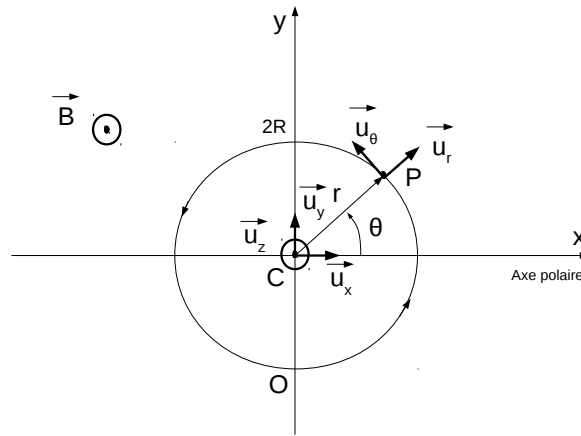
1.1 L'électron subit la partie magnétique de la force de Lorentz :

$$\vec{F}_m = -e\vec{v} \wedge \vec{B}$$

1.2 Voir fig.3.

Initialement, au point O , la force subie par l'électron s'écrit : $\vec{F}_{m,0} = -e\vec{v}_0 \wedge \vec{B} = eBv_0\vec{u}_y$. On en conclut que le cercle est parcouru en sens trigonométrique dans le demi-plan $y \geq 0$.

1.3 Le travail de la partie magnétique de la force de Lorentz est nul par essence (car $d\vec{l} \perp \vec{v} \wedge \vec{B}$). D'après le théorème de l'énergie cinétique $E_c = \frac{1}{2}mv^2 = cste$ et donc $v = v_0 = cste$.

FIGURE 3 – Trajectoire de l'électron dans le champ magnétique \vec{B} 1.4 Accélération \vec{a} de l'électron.

$$\vec{a} = (\ddot{r} - r\dot{\theta}^2)\vec{u}_r + (2\dot{r}\dot{\theta} + r\ddot{\theta})\vec{u}_\theta$$

or $r = R = cste$ donc $\dot{r} = 0$ et $\ddot{r} = 0$.

D'autre part, $v = v_0 = cste = r\dot{\theta}$ donc $\dot{\theta} = cste$ et $\ddot{\theta} = 0$.

Enfin $\dot{\theta} = \frac{v_0}{R}$ d'où :

$$\vec{a} = -\frac{v_0^2}{R}\vec{u}_r$$

1.5 La relation fondamentale de la dynamique appliquée à l'électron donne :

$$\vec{a} = \frac{\vec{F}_L}{m}$$

$$\Leftrightarrow -\frac{v_0^2}{R}\vec{u}_r = -\frac{ev_0B}{m}\vec{u}_r$$

$$\Leftrightarrow R = \frac{mv_0}{eB}$$

D'autre part, par définition $\dot{\theta} = \omega_c$ et $\dot{\theta} = \frac{v_0}{R} = \frac{eB}{m}$ donc :

$$\omega_c = \frac{eB}{m}$$

A.N. : $f_c = 2,83 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$. Domaine Infra-rouge.

2. Quantification du mouvement cyclotron

La physique quantique impose une quantification du mouvement de la particule. Un grand nombre d'effets quantiques peuvent être compris en conservant la notion de trajectoires classiques, pourvu qu'elles soient soumises à une règle de quantification de Bohr-Sommerfeld. La règle de quantification fait intervenir la longueur d'onde de de Broglie λ_B du système. L'impulsion du système {champ magnétique + électron} est définie comme la somme de la quantité de mouvement de l'électron et de la quantité de mouvement g_{em} associée au champ magnétique. Pour un électron dans un champ uniforme, on peut ainsi écrire :

$$\vec{p} = m\vec{v} - eB\frac{R}{2}\vec{u}_\theta$$

La règle de quantification de Bohr-Sommerfeld relie la circonférence de l'orbite cyclotron à la longueur d'onde de de Broglie par la relation :

$$2\pi R_n = (n + \gamma)\lambda_B \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}^* \quad \text{et } 0 \leq \gamma < 1$$

2.1 Longueur d'onde de de Broglie : $\lambda_B = \frac{h}{p}$

2.2 Rayon R_n de l'orbite :

$$2\pi R_n = (n + \gamma)\lambda_B$$

$$R_n = \frac{1}{2\pi}(n + \gamma)\frac{h}{p}$$

$$R_n = (n + \gamma)\frac{h}{mv_0 - eB\frac{R_n}{2}}$$

or $mv_0 = eBR_n$ d'où :

$$R_n = \frac{n + \gamma}{\frac{eBR_n}{2}}$$

$$R_n^2 = 2\frac{(n + \gamma)\hbar}{eB}$$

$$R_n = \sqrt{2\frac{(n + \gamma)\hbar}{eB}}$$

En posant $l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$, il vient :

$$R_n = \sqrt{2(n + \gamma)}l_B$$

Les orbites sont quantifiées!

2.3 Energie cinétique $\frac{1}{2}mv^2$ de la particule sur la trajectoire de rayon R_n :

$$\mathcal{E}_n = \frac{1}{2}mv_0^2$$

avec $v_0 = R_n\omega_c = \sqrt{2(n + \gamma)}l_B^2\omega_c^2$

d'où :

$$\mathcal{E}_n = \frac{1}{2}m \times 2(n + \gamma)\frac{\hbar}{eB}\frac{eB}{m}\omega_c$$

$$\mathcal{E}_n = (n + \gamma)\hbar\omega_c$$

2.4 $k_B T$ et $\hbar\omega_c$ ont la dimension d'une énergie donc on peut proposer T_0 telle que :

$$k_B T_0 = \hbar\omega_c \Leftrightarrow T_0 = \frac{\hbar\omega_c}{k_B}$$

A.N. $T_0 \approx 1,3 K$.

2.5 A une température $T \ll T_0$, à faible densité, les électrons décrivent alors uniquement des orbites de plus basse énergie ($n = 0$). On envoie un faisceau laser de longueur d'onde $\lambda = 96\mu m$ sur le semi-conducteur contenant les électrons et plongé dans un champ magnétique dont on peut varier l'intensité. On obtient les courbes fig.4.

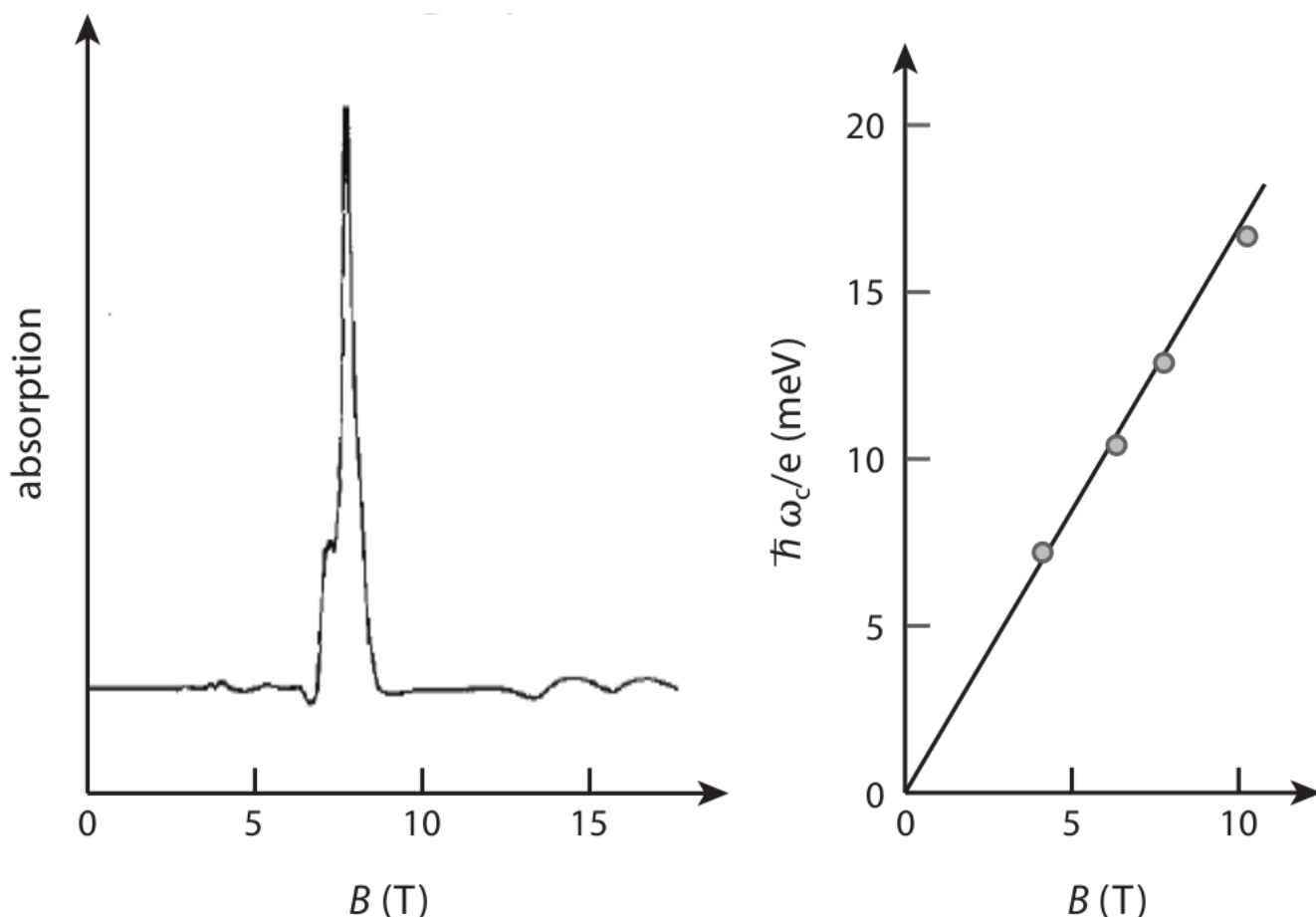


FIGURE 4 – Réponse du semi-conducteur, plongé dans une champ magnétique uniforme et stationnaire, à un faisceau laser de longueur d'onde $\lambda = 96\mu m$.

2.5.1 On observe une absorption résonante autour de $B = 8T$. Pour qu'il y ait absorption du photon, par conservation de l'énergie, il faut :

$$E_n - E_m = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = 2\pi \frac{\hbar c}{\lambda}$$

avec transition de l'électron de l'orbite $p = 0$ vers l'orbite n telle que :

$$E_n - E_m = (n - p)\hbar\omega_c = n \frac{\hbar e B}{m}$$

D'où :

$$n \frac{\hbar e B}{m} = 2\pi \frac{\hbar c}{\lambda}$$

$$n = 2\pi \frac{mc}{\lambda e B}$$

On doit trouver n entier. On trouve $n = 13,82 \approx 14$ aux erreurs de mesures sur le champ B . Il y a transition du niveau $p = 0$ au niveau $n = 14$.

2.5.2 La pente de la fonction $\frac{\pi\hbar\omega_c}{e}$ en fonction de B doit avoir une pente \hbar/m . Le calcul donne :

$$\frac{\hbar}{m} = \frac{17 \cdot 10^{-3}}{10}$$

Soit $m = 6,32 \cdot 10^{-32} kg$. Ce n'est pas la masse de l'électron libre. On la note masse effective m^* de l'électron dans le semi-conducteur. Elle résulte de l'interaction de l'électron avec le réseau cristallin.

Problème 3 – Les bases de la RMN

1. **Génération du champ magnétique.** On considère une bobine de longueur $L = 1$ m, de rayon $R = 1$ m et constituée de $N = 1000$ spires.

1.1 Les lignes de champ sont parallèles donc le champ régnant au centre de la bobine est uniforme.

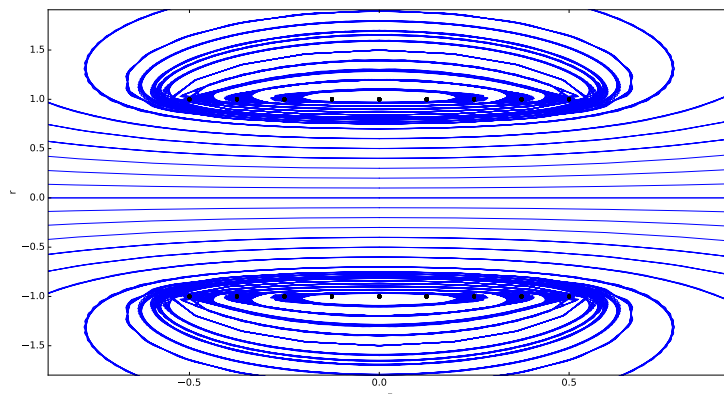


FIGURE 5 – Spectre du champ magnétique engendré par la bobine

1.2 Intensité électrique nécessaire pour engendrer un champ magnétique de 12 T :

$$B_0 = \frac{\mu_0 N i}{L} \Leftrightarrow i = \frac{BL}{\mu_0 N}$$

A.N. : $i = 9550$ A!!!

- 1.3 L'effet Joule dans un conducteur usuel serait rédhibitoire. On utilise donc une bobine supraconductrice.
2. **Précession de Larmor.** Le noyau d'hydrogène (soit le proton) est doué d'un moment dipolaire magnétique noté $\vec{\mu}$. On explore l'effet d'un champ magnétique statique sur ce moment dans le cadre de la physique classique. Dans cette question, le champ magnétique s'écrit $\vec{B} = B_0 \vec{e}_z$ et on se place dans la base cartésienne lié au référentiel du laboratoire dans laquelle le moment magnétique s'écrit

$$\vec{\mu} \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} \text{ (fig.7).}$$

2.1 La spire de courant est un exemple typique de dipôle magnétique. Son moment magnétique vaut

$$\vec{m} = iS\vec{n}$$

où S est l'aire de la surface plane s'appuyant la spire (fig.6).

2.2 Couple subi par un moment dipolaire magnétique plongé dans un champ magnétique \vec{B} :

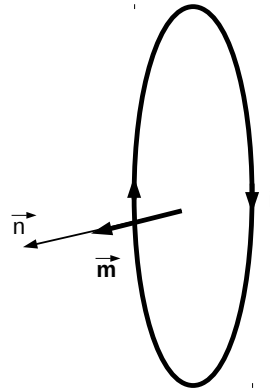
$$\Gamma = \vec{m} \wedge \vec{B}$$

2.3 On admet que le moment cinétique \vec{J} du proton est lié à son moment magnétique par la relation : $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$. Équation différentielle vérifiée par $\vec{\mu}$? On applique le théorème du moment cinétique au proton :

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}$$

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}$$

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \wedge B_0 \vec{e}_z$$

FIGURE 6 – la spire de courant (avec i supposé positif).

Par homogénéité de l'équation, γB_0 est homogène à l'inverse d'un temps : on pose $\omega_L = \gamma B_0$ la pulsation caractéristique du mouvement (pulsation de Larmor). L'équation se réécrit :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \omega_L \vec{\mu} \wedge \vec{e}_z$$

2.4 Montrer que $\|\vec{\mu}\| = cste$.

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{\mu}}{dt} &= \omega_L \vec{\mu} \wedge \vec{e}_z \\ \Rightarrow \frac{d\vec{\mu}}{dt} \cdot \vec{\mu} &= \omega_L \underbrace{\vec{\mu} \wedge \vec{e}_z}_{\perp \vec{\mu}} \cdot \vec{\mu} \\ &\Rightarrow \frac{1}{2} \frac{d\mu^2}{dt} = 0 \\ &\Rightarrow \|\vec{\mu}\| = cste \end{aligned}$$

2.5 Démontrons que la composante μ_z de $\vec{\mu}$ selon \vec{e}_z se conserve.

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{\mu}}{dt} &= \omega_L \vec{\mu} \wedge \vec{e}_z \\ \Rightarrow \frac{d\vec{\mu}}{dt} \cdot \vec{e}_z &= \omega_L \underbrace{\vec{\mu} \wedge \vec{e}_z}_{\perp \vec{e}_z} \cdot \vec{e}_z \\ &\Rightarrow \frac{d\mu_z}{dt} = 0 \\ &\Rightarrow \mu_z = cste \end{aligned}$$

2.6 On déduit des questions précédentes que l'angle que forme $\vec{\mu}$ avec sa direction de \vec{B} est constant. Comment varie μ_x et μ_y c'est-à-dire la composante de μ orthogonale au champ magnétique ?

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \omega_L \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} \frac{d\vec{\mu}_x}{dt} = \omega_L \mu_y & (1) \\ \frac{d\mu_y}{dt} = -\omega_L \mu_x & (2) \end{cases}$$

En dérivant (1) :

$$\frac{d^2 \vec{\mu}_x}{dt^2} = \omega_L \frac{d\mu_y}{dt}$$

$$\frac{d^2 \vec{\mu}_x}{dt^2} + \omega_L^2 \mu_x^2 = 0$$

Solution :

$$\mu_x = A \cos(\omega_L t + \varphi)$$

On en déduit :

$$\mu_y = -A \sin(\omega_L t + \varphi)$$

Le moment magnétique $\vec{\mu}$ précesse autour du champ magnétique à la pulsation ω_L .

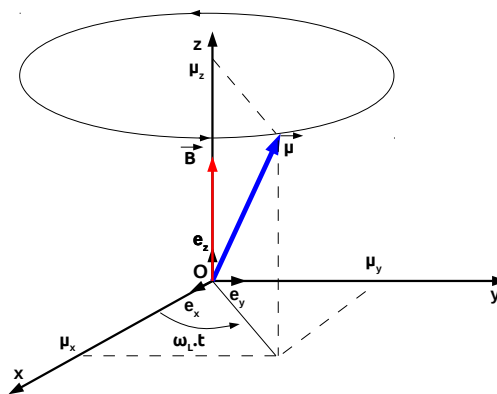


FIGURE 7 – Précession du moment magnétique $\vec{\mu}$ précesse autour du champ magnétique.

3. L'énergie $E_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ est minimale lorsque $\vec{\mu}$ et \vec{B} sont colinéaires.