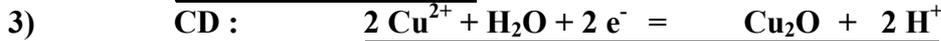
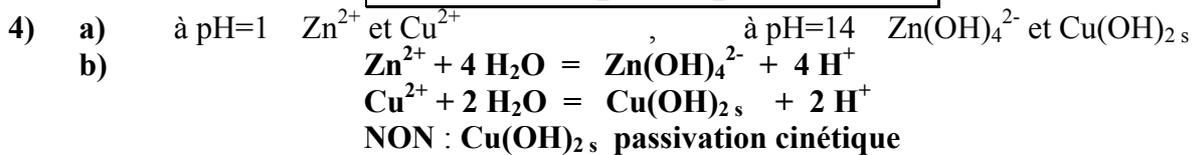


Partie I : codépôt électrochimique cuivre-zinc.

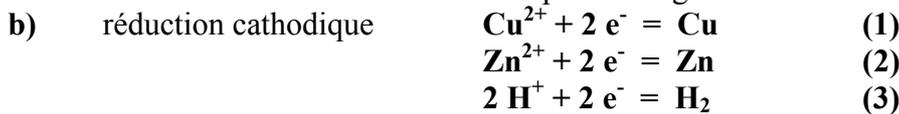
IA1) a)-
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{ox}^\alpha}{a_{red}^\beta} \right]$$
 b) 1,23 V 0,28 V -0,82 V



$$E = E^0 + 0,03 \log \left[\frac{[\text{Cu}^{2+}]^2}{h^2} \right] = cte + 0,06 \text{pH}$$



IB1) a) E positif. oxydation à l'anode de l'électrolyseur : les e⁻ libérés s'acheminent vers le pôle + du générateur extérieur.



2) On lit sur le diagr E-pH : $E = \Delta E \approx 0,90 \text{ V}$ entre $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et Cu^{2+}/Cu , à pH=1.

Les courbes intensité-potential peuvent être proposées...

Thermodynamiquement $E_{\min} = E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 1,17 - 0,28 = 0,89 \text{ V}$

Cinétiquement, avec la surtension $\eta_a \approx 0,8 \text{ V}$, il faut $E_{\min} \approx 1,7 \text{ V}$

Cathode : dépôt de cuivre

3) à partir de $E = 2 \text{ V}$ thermodynamiquement (et 2,8 V cinétiquement), le zinc commence à être déposé, mais en quantité bien moindre que le cuivre.

Réaction parasite : (3) : réduction de l'eau en H_2 .

IC1) a) couple acidobasique : Cu^+_{aq} acide, Cu_2O base.

b) $K_s = (2s)^2 \cdot [\text{OH}^-]^2$ donne $s = 0,5 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L}$

2) a) pH > 9,3



$$K'_s = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]^2 \cdot o^2}{a_{\text{Cu}_2\text{O}} \cdot [\text{CN}^-]^6} = \frac{K_s}{(K_d)^2} = 10^{27,2} = 1,6 \cdot 10^{27}$$

Réaction totale qui va :

soit à l'équilibre $[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}] = 0,333 \text{ M}$ $o = 1,33 \text{ M}$ $[\text{CN}^-] = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

soit à la rupture (disparition de Cu_2O) au cas où $c_{\text{Cu}_2\text{O}} < 0,167 \text{ M}$

c) c'est la solubilité de NaCN !

3) a) $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} + \text{e}^- = \text{Cu} + 3 \text{CN}^-$

$$E = E^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]}{a_{\text{Cu}} [\text{CN}^-]^3} = E^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^+]}{K_d \cdot a_{\text{Cu}}} = (E^0 + 0,06 \text{p}K_d) + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^+]}{a_{\text{Cu}}}$$

On identifie $(E^0 + 0,06 \text{p}K_d)$ à $E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$ d'où $E^0(\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}/\text{Cu}) = -1,12 \text{ V}$

b) $E = -1,12 + 0,06 \log(10^{-2}) = -1,24 \text{ V}$ segment horizontal à tracer.

c) Les potentiels de Nernst à pH=14 sont sensiblement égaux pour $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}/\text{Cu}$ et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}$. L'électrolyse peut donc déposer les 2 métaux en quantités comparables.

c) H_2 gaz. On peut le brûler à l'air (torchère) mais H_2 est un produit valorisable !

Partie II : traitement thermique.

IIA1) MG : $\boxed{\text{div}\vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}}$ MΦ : $\boxed{\text{div}\vec{B} = 0}$ MF : $\boxed{\text{rot}\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}}$

2) $\vec{j}_s = nJ_0\vec{e}_\theta$ et MA : $\boxed{\text{rot}\vec{B} = \mu_0\vec{j} + \frac{1}{c^2}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}}$

3) Dans la modélisation de l'hélice par une juxtaposition de spires fermées parallèles, tout plan perpendiculaire à \mathbf{e}_z devient plan de symétrie de \mathbf{j}_s , donc $\mathbf{B}(M) \parallel \mathbf{e}_z$.

Les invariances / translation selon \mathbf{e}_z et / rotation d'axe Oz entraînent : $\frac{\partial B}{\partial z} = 0$ et $\frac{\partial B}{\partial \theta} = 0$

Conclusion : $\mathbf{B} = B(r) \mathbf{e}_z$.

Le th. d'Ampère sur un contour rectangulaire intérieur au solénoïde établit facilement la propriété d'uniformité de $B(r)$ pour $r < a$. Idem avec un rectangle extérieur au solénoïde pour $r > a$.

4) Même méthode : $L.(B_{\text{int}} - B_{\text{ext}}) = \mu_0.n.L.I$ donne $B_{\text{int}} - B_{\text{ext}} = \mu_0.j_s = B_{\text{int}}$

5) $\vec{B} = \text{rot}\vec{A}$ $\iint_S \vec{B}.d\vec{S} = \oint_C \vec{A}.d\vec{l}$ $r < a : \mu_0 j_s \pi r^2 = 2\pi r A$ $A = \frac{\mu_0 j_s r}{2}$
 $r > a : \mu_0 j_s \pi a^2 = 2\pi r A$ $A = \frac{\mu_0 j_s a^2}{2r}$

B1) $\text{rot}\vec{E} = -j\omega_0\vec{B} \neq \vec{0}$ donc $E \neq 0$ entre le barreau et le solénoïde.

2) MA : $-\frac{\partial B}{\partial r} = \frac{j\omega_0}{c^2} E(r)$ MF : $\frac{1}{r} \frac{\partial(rE(r))}{\partial r} = -j\omega_0 B(r)$

3) a) $\text{div}\vec{B} = \frac{1}{r} \frac{\partial(rB_z(r,t))}{\partial z} = 0$ et $\rho = \epsilon_0 \text{div}\vec{E} = \frac{\epsilon_0}{r} \frac{\partial E_\theta(r,t)}{\partial \theta} = 0$

b) MA : $\boxed{\frac{\partial}{\partial r}(g_0 + \omega_0 g_1 + \omega_0^2 g_2) = \frac{-j\omega_0}{c}(f_0 + \omega_0 f_1 + \omega_0^2 f_2)}$

MF : $\boxed{\frac{\partial}{\partial r}[r(f_0 + \omega_0 f_1 + \omega_0^2 f_2)] = \frac{-j\omega_0 r}{c}(g_0 + \omega_0 g_1 + \omega_0^2 g_2)}$

On propose d'identifier les monômes en ω_0 de même rang :

Ordre 0 : $\frac{\partial g_0}{\partial r} = 0$ donne $g_0 = 1$ si $r < a$ (limite BF de \mathbf{B}) et $g_0 = 0$ si $r > a$

$\frac{\partial}{\partial r}(rf_0) = 0$ donne $f_0 = 0 \quad \forall r$ (car c'est f_1 qui assure $\vec{E} = -\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} \propto \omega_0$)

Ordre 1 : $\frac{\partial g_1}{\partial r} = \frac{-jf_0}{c}$ donne $g_1(a^+) - g_1(a^-) = \frac{-j}{c} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{a-\epsilon}^{a+\epsilon} f_0(r) dr = 0$ (f_0 bornée)

$\frac{\partial(rf_1)}{\partial r} = \frac{-jrg_0}{c}$ idem pour f_1 continue en a .

Ordre 2 : $\frac{\partial g_2}{\partial r} = \frac{-jf_1}{c}$, $\frac{\partial(rf_2)}{\partial r} = \frac{-jrg_1}{c}$ idem pour g_2 et f_2 continues en a

c) $r < a$ $f_0 = 0$, $\frac{\partial g_1}{\partial r} = 0$, $\frac{\partial(rf_2)}{\partial r} = \frac{-jrg_1}{c}$

$g_0 = 1$ $\frac{\partial(rf_1)}{\partial r} = \frac{-jr}{c}$, $\frac{\partial g_2}{\partial r} = \frac{-jf_1}{c}$

$r > a$ $f_0 = 0$, $\frac{\partial g_1}{\partial r} = 0$, $\frac{\partial(rf_2)}{\partial r} = \frac{-jrg_1}{c}$

$g_0 = 0$, $\frac{\partial(rf_1)}{\partial r} = 0$, $\frac{\partial g_2}{\partial r} = \frac{-jf_1}{c}$

d) $r < a$ $g_1 = \text{cte} = 0$ $\frac{\partial(rf_2)}{\partial r} = 0$, $f_2 = 0$ car $\frac{1}{r}$ diverge en 0.

$f_1 = \frac{-jr}{2c}$ $\frac{\partial g_2}{\partial r} = \frac{-r}{2c^2}$, $g_2 = \frac{-r^2}{4c^2}$

e) $r > a$ $g_1 = \text{cte} = 0$ $\frac{\partial(rf_2)}{\partial r} = 0$, $f_2 = 0$ car f_2 est continue en a

$f_1 = \frac{-ja^2}{2cr}$ $\frac{\partial g_2}{\partial r} = \frac{-a^2}{2c^2 r}$, $g_2 = \frac{-a^2}{2c^2} \left[\frac{1}{2} + \ln \frac{r}{a} \right]$

f) on a $B(a^-) = \mu_0 n I_0 \cos(\omega_0 t) \left[1 - \left(\frac{\omega_0 a}{2c} \right)^2 \right]$

La condition est donc $\frac{\Omega a}{2c} = 0,1$ soit $\Omega = \frac{0,2c}{a} = 0,4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ ou $\frac{\Omega}{2\pi} = 64 \text{ MHz}$

II C1) MF reste $\frac{1}{r} \frac{\partial(rE(r))}{\partial r} = -j\omega_0 B(r)$

MA devient $-\frac{\partial B}{\partial r} = \mu_0 j_0 + \frac{j\omega_0}{c^2} E(r) = \left(\mu_0 \gamma + \frac{j\omega_0}{c^2} \right) E(r)$

2) $\omega_0 / (\mu_0 \gamma c^2) = 9,2 \cdot 10^{-14}$ pour Cu et $5,6 \cdot 10^{-9}$ pour Si. Alors $-\frac{\partial B}{\partial r} = \mu_0 \gamma E(r)$

3) On tire les équations de diffusion de E et B dans le métal :

$\frac{1}{r} \frac{\partial^2(rE)}{\partial r^2} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial(rE)}{\partial r} = -j\omega_0 \frac{\partial B}{\partial r} = j\omega_0 \mu_0 \gamma E$ soit $\frac{\partial^2(rE)}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial(rE)}{\partial r} - j\omega_0 \mu_0 \gamma r E = 0$

$\frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial B}{\partial r} \right] = -\mu_0 \gamma \frac{\partial(rE)}{\partial r} = j\omega_0 \mu_0 \gamma B$ soit $\frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial B}{\partial r} \right] - j\omega_0 \mu_0 \gamma r B = 0$

4) a) $j\omega_0 \mu_0 \gamma = \left[(1+j) \sqrt{\frac{\omega_0 \mu_0 \gamma}{2}} \right]^2 = \frac{(1+j)^2}{\lambda^2}$ avec l'épaisseur de peau usuelle

$\lambda = \sqrt{\frac{2}{\omega_0 \mu_0 \gamma}}$ $\lambda = 0,51 \text{ mm}$ dans Cu et $12,6 \text{ cm}$ dans Si.

b) Les champs pénètrent dans le silicium puisque λ et a sont du même ordre. Par contre $\lambda \ll a$ pour le cuivre : les champs ne pénètrent pas.

5) a) MA donne, à l'ARQP et pour $r < a - \lambda$: $\frac{\partial B}{\partial r} = 0$ soit $B = 0$

et pour $a - \lambda < r < a$: $-\frac{\partial B}{\partial r} = \mu_0 j_0(t)$ soit $B = \mu_0 j_0(t) [a - \lambda - r]$

b) $nI = nI_0 \cos(\omega_0 t) + j_0(t) \cdot \lambda$ somme des intensités surfaciques.

c) si $B = 0$ pour $r < a - \lambda$, c'est que l'intensité surfacique $j_0(t) \cdot \lambda$ du barreau est exactement opposée à l'intensité surfacique $nI_0 \cos(\omega_0 t)$ du solénoïde.

Donc : $j_0(t) = -nI_0 \cos(\omega_0 t) / \lambda$ (et $I = 0$)

6) a) pour $a - \lambda < r < a$ $dP = j_0 \cdot E \, d\tau = j_0^2 / \gamma \, d\tau$ $\langle dP \rangle = \langle j_0^2 \rangle / \gamma \, d\tau$

b) $\langle P \rangle = \frac{1}{2\gamma} \left(\frac{nI_0}{\lambda} \right)^2 2\pi a \lambda h = \frac{\pi n^2 I_0^2 a h}{\lambda \gamma} \propto \sqrt{\omega_0}$ dépendance usuelle de l'effet de peau

c) cf le 5)a)
$$\vec{B} = -\frac{\mu_0 n I_0}{\lambda} \cos(\omega_0 t) \cdot [a - \lambda - r] \vec{e}_z$$

d) On utilise en $r = a$:
$$\vec{E}(a) = \frac{\vec{j}}{\gamma} = \frac{-n I_0}{\lambda \gamma} \cos(\omega_0 t) \vec{e}_\theta$$

e)
$$\vec{R} = \frac{1}{\mu_0} \left[\frac{-n I_0}{\lambda \gamma} \cos(\omega_0 t) \vec{e}_\theta \right] \wedge [\mu_0 n I_0 \cos(\omega_0 t) \vec{e}_z]$$

$$\vec{R} = -\frac{n^2 I_0^2}{\lambda \gamma} \cos^2(\omega_0 t) \vec{e}_r$$
 puis
$$\langle \vec{R} \rangle = -\frac{n^2 I_0^2}{2 \lambda \gamma} \vec{e}_r$$

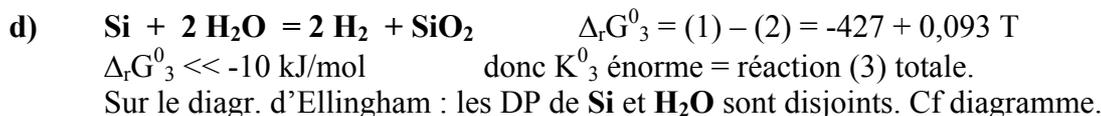
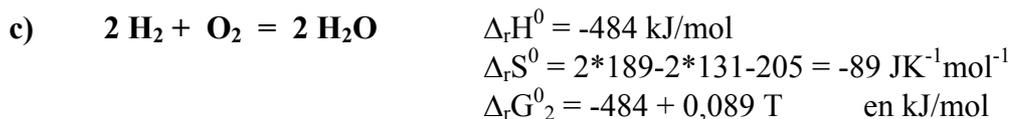
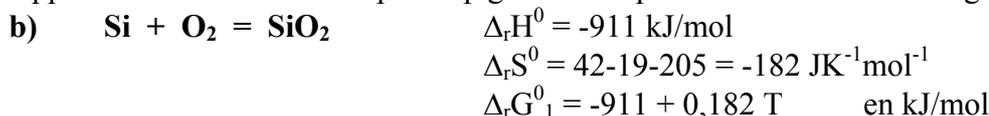
f)
$$\langle \Phi \rangle = 2 \pi a h \langle \vec{R} \rangle = \frac{\pi n^2 I_0^2 a h}{\lambda \gamma} = \langle P \rangle$$

La puissance entrante est intégralement dissipée en effet Joule dans la couche $a - \lambda < r < a$

Partie III : oxydation surfacique.

A1) a) $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ supposés indép de T.

Approximation valide si ΔT pas trop grand afin qu'aucun réactant ne change de phase.



e)
$$K^0_3 = \exp\left[\frac{-\Delta G^0_3}{RT}\right] = 1,2 \cdot 10^{11}$$

B1)
$$K^0_3 = 1,2 \cdot 10^{11} = \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2_{\text{éq}}$$
 ,
$$\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right)_{\text{éq}} = 2,9 \cdot 10^{-6}$$

La réaction est totale si elle est cinétiquement près du rapport d'équilibre à l'interface.

2) a)
$$J_{\text{H}_2\text{O}}(x_i) = \frac{dn_i}{S dt} = \frac{dn_i}{SM dt} = \frac{\mu_{\text{Si}} S dx_i}{SM dt} = \left(\frac{\mu_{\text{Si}}}{M}\right) \frac{dx_i}{dt} = k \frac{dx_i}{dt}$$

b) On utilise l'expression affine de $P_{\text{H}_2\text{O}}$:
$$k \frac{dx_i}{dt} = -D \frac{dP_{\text{H}_2\text{O}}}{dx} = +D \frac{P_0}{x_i}$$

d'où
$$2x_i dx_i = \frac{2DP_0}{k} dt$$
 ,
$$x_i^2 = \frac{2DP_0 t}{k}$$
 ,
$$x_i = \sqrt{\frac{2DP_0 t}{k}}$$

c) dans les 3 cas, $x_i \propto \sqrt{t}$ vérifié.
$$D = \left(\frac{\mu_{\text{Si}}}{2P_0 M}\right) \frac{x_i^2}{t} = [9,4;62;340] \dots 10^{-15} \text{ mol.s}^{-1} \text{m}^{-1} \text{bar}^{-1}$$

3)
$$\left(\frac{D(T_3)}{D(T_1)}\right) = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3}\right)\right)$$
 dont on extrait
$$E_a = \frac{R}{1/T_1 - 1/T_3} \ln\left(\frac{D(T_3)}{D(T_1)}\right) = 280 \text{ kJ/mol}$$