

CORRIGE E3A Physique-Chimie PSI 06

Merci d'adresser vos remarques à marc.strubel@wanadoo.fr

PREMIERE PARTIE : CELLULE A EFFET PELTIER

A. L'effet Peltier :

$$A.1. \vec{j} = \sigma \vec{E} = -\sigma \vec{\nabla} V ;$$

En intégrant cette dernière relation entre $x = 0$ et $x = l$, on obtient $\int_0^l \vec{j} \cdot d\vec{l} = -\sigma \int_0^l dV$.

avec $\vec{j} \cdot d\vec{l} = j \cdot dl = \frac{I}{S} \cdot dl$ car I est réparti uniformément.

L'intégration fournit : $\frac{I}{S} \cdot l = -\sigma (V(l) - V(0)) = \sigma (V_1 - V_2)$.

On en déduit
$$R_c = \frac{V_1 - V_2}{I} = \frac{l}{\sigma S}$$

$$A.2.a. \text{ Loi de Fourier : } \vec{j}_{th} = -\lambda \vec{\nabla} T$$

T , J_{th} et λ sont les analogues de V , J_{el} et σ ; on en déduit $G_{th} = \frac{\lambda S}{l}$.

A.2.b. L'équation « de la chaleur » s'écrit à une dimension :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho C} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{p}{\rho C} \text{ avec } p = \text{puissance volumique produite au sein du matériau ;}$$

- p due à l'effet Joule est uniforme donc : $p = R_c I^2 / Sl$;
- On est en régime stationnaire donc $\frac{\partial}{\partial t} = 0$; on en déduit :

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{R_c I^2}{Sl} = 0$$

A.2.c. L'équation précédente fournit
$$A = -\frac{R_c I^2}{2\lambda Sl}$$

Les conditions aux limites : $T(0) = T_c$ et $T(l) = T_F$ donnent
$$B = \frac{T_F - T_c}{l} + \frac{R_c I^2}{2\lambda S} \text{ et } C = T_c.$$

La répartition de température ne dépend pas du signe de I (ie du sens du courant).

$$A.2.d. P(x) = \iint \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S} = -\lambda (2Ax + B) S.$$

On en déduit : $P_C = -P(0) = \lambda BS = \frac{T_F - T_c}{l} \lambda S + \frac{R_c I^2}{2} = G_{th}(T_F - T_c) + RI^2/2$.

$$P_F = P(l) = -\lambda (2Al + B) S = -\frac{T_F - T_c}{l} \lambda S + \frac{R_c I^2}{2} = -G_{th}(T_F - T_c) + RI^2/2.$$

Les deux termes représentent les puissances thermiques dues à l'effet Joule et à l'inhomogénéité de températures.

On calcule $P_c + P_F = R_c I^2 = P_{Joule}$; la puissance libérée par effet Joule est fournie aux sources.

A.3. $P_{th,pel}(J_2, B \rightarrow A) = (\epsilon_B - \epsilon_A) TI < 0$ (pour $I > 0$) ; cette puissance est cédée au corps extérieur (2).
En cas d'inversion du courant les flux sont inversés.

B. Le réfrigérateur thermoélectrique.

$$\begin{aligned}
 \text{B.1.a. } P_{\text{th}(1)}(\text{F}) &= -G_{\text{th}(N)}(T_{\text{F}}-T_{\text{C}}) + R_{\text{N}}I^2/2 - (\epsilon_{\text{N}} - \epsilon_{\text{M}})T_{\text{F}}I - G_{\text{th}(P)}(T_{\text{F}}-T_{\text{C}}) + R_{\text{P}}I^2/2 + (\epsilon_{\text{P}} - \epsilon_{\text{M}})T_{\text{F}}I \\
 P_{\text{th}(1)}(\text{F}) &= -G_{\text{th}}(T_{\text{F}}-T_{\text{C}}) + RI^2/2 - \epsilon_{\text{NP}}T_{\text{F}}I \\
 P_{\text{th}(1)}(\text{C}) &= G_{\text{th}(N)}(T_{\text{F}}-T_{\text{C}}) + R_{\text{N}}I^2/2 + (\epsilon_{\text{N}} - \epsilon_{\text{M}})T_{\text{C}}I + G_{\text{th}(P)}(T_{\text{F}}-T_{\text{C}}) + R_{\text{P}}I^2/2 + (\epsilon_{\text{M}} - \epsilon_{\text{P}})T_{\text{C}}I \\
 P_{\text{th}(1)}(\text{C}) &= G_{\text{th}}(T_{\text{F}}-T_{\text{C}}) + RI^2/2 + \epsilon_{\text{NP}}T_{\text{C}}I
 \end{aligned}$$

$$\text{B.1.b. } P_{\text{th}(1)}(\text{F}) + P_{\text{th}(1)}(\text{C}) = RI^2 + \epsilon_{\text{NP}}(T_{\text{C}}-T_{\text{F}})I = P_{\text{él}(1)}.$$

B.2. En série les résistances électriques s'ajoutent donc $P_{\text{él}} = n.P_{\text{él}(1)}$.

$$P_{\text{th}}(\text{F}) = n.P_{\text{th}(1)}(\text{F}) ; P_{\text{th}}(\text{C}) = n.P_{\text{th}(1)}(\text{C}).$$

$$\text{B.3.a. } P_{\text{f}} = -P_{\text{th}}(\text{F}) = n.G_{\text{th}}(T_{\text{F}}-T_{\text{C}}) - n.RI^2/2 + n.\epsilon_{\text{NP}}T_{\text{F}}I.$$

Donc $dP_{\text{f}}/dI = -nRI + n.\epsilon_{\text{NP}}T_{\text{F}}$ maximal pour $I_{\text{max}} = \epsilon_{\text{NP}}T_{\text{F}}/R$;

On a donc : $(P_{\text{f}})_{\text{max}} = n.G_{\text{th}}(T_{\text{F}}-T_{\text{C}}) + n.\epsilon_{\text{NP}}^2T_{\text{F}}^2/2R$.

$$\text{B.3.b. } \text{COP}_{\text{f}} = \frac{P_{\text{f}}}{P_{\text{él}}} = \frac{n.G_{\text{th}}(T_{\text{F}}-T_{\text{C}}) - n.RI^2/2 + n.\epsilon_{\text{NP}}T_{\text{F}}I}{RI^2 + \epsilon_{\text{NP}}(T_{\text{C}}-T_{\text{F}})I}$$

$$\begin{aligned}
 \text{B.3.c. } P_{\text{f}} &= -n.G_{\text{th}}\Delta T - n.RI^2/2 + n.\epsilon_{\text{NP}}T_{\text{F}}I = -n.G_{\text{th}}\Delta T - n.RI^2/2 + n.\epsilon_{\text{NP}}(T_{\text{C}}-\Delta T)I \\
 &= -(n.\epsilon_{\text{NP}}I + n.G_{\text{th}})\Delta T - n.RI^2/2 + n.\epsilon_{\text{NP}}.T_{\text{C}}I
 \end{aligned}$$

P_{f} est positive, et sera nulle lorsque le terme en ΔT (négatif) sera minimal, soit ΔT maximal car $n, \epsilon_{\text{NP}}, I$ et G_{th} sont constants.

$$\text{On a alors : } T_{\text{Fmin}} = \frac{RI^2 + 2G_{\text{th}}T_{\text{C}}}{2(\epsilon_{\text{NP}}I + G_{\text{th}})}.$$

$$\text{B.3.d. On calcule } \frac{dT_{\text{Fmin}}}{dI} = \frac{2RI(\epsilon_{\text{NP}}I + G_{\text{th}}) - \epsilon_{\text{NP}}(RI^2 + 2G_{\text{th}}T_{\text{C}})}{2(\epsilon_{\text{NP}}I + G_{\text{th}})^2}$$

qui s'annule pour $\epsilon_{\text{NP}}RI^2 + 2RG_{\text{th}}I - 2\epsilon_{\text{NP}}G_{\text{th}}T_{\text{C}} = 0$ (équation 1)

$$\text{La solution positive de cette équation donne : } I_{\text{opt}} = \sqrt{\frac{G_{\text{th}}^2}{\epsilon_{\text{NP}}^2} + \frac{2G_{\text{th}}T_{\text{C}}}{R}} - \frac{G_{\text{th}}}{\epsilon_{\text{NP}}}.$$

$$\text{On a donc } T_{\text{opt}} = \frac{RI_{\text{opt}}^2 + 2G_{\text{th}}T_{\text{C}}}{2(\epsilon_{\text{NP}}I_{\text{opt}} + G_{\text{th}})} = \frac{2RI_{\text{opt}}^2 + 2RG_{\text{th}}I_{\text{opt}}}{2(\epsilon_{\text{NP}}I_{\text{opt}} + G_{\text{th}})} = \frac{R}{\epsilon_{\text{NP}}}I_{\text{opt}}$$
 en utilisant l'équation (1).

B.3.e. $P_{\text{f}} = 0$ s'écrit d'après 3.c. :

$$-n.G_{\text{th}}\Delta T - n.RI^2/2 + n.\epsilon_{\text{NP}}T_{\text{F}}I = 0 \text{ d'où } \Delta T = -RI^2/2G_{\text{th}} + \epsilon_{\text{NP}}T_{\text{F}}I / G_{\text{th}}$$

$$\text{On en déduit : } \Delta T_{\text{max}} = -RI_{\text{opt}}^2/2G_{\text{th}} + \epsilon_{\text{NP}}T_{\text{F}}I_{\text{opt}} / G_{\text{th}} = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_{\text{NP}}^2}{RG_{\text{th}}} T_{\text{opt}}^2.$$

$$\text{On a donc } Z = \frac{\epsilon_{\text{NP}}^2}{RG_{\text{th}}}$$

B.4.a. Si l'intensité est trop faible, l'effet Peltier l'est également, et c'est la diffusion thermique qui impose le sens des échanges : P_f est négative (puissance fournie à la source froide).
Si l'intensité est trop forte, c'est cette fois l'effet Joule qui est prédominant, et P_f sera encore négative.

On doit éviter l'humidité au capteur, car à la température T_f considérée l'eau sera solide, et la glace est mauvaise conductrice thermique ; les transferts thermiques seraient donc affaiblis.

B.4.b. En cas d'inversion du sens du courant, le sens des échanges thermiques dus à l'effet Peltier est inversé ; le capteur sera chauffé.

B.4.c. P_f est maximale pour $I = 3,0$ A environ, la COP est maximal pour $I = 1,5$ A environ ; le choix du point de fonctionnement à $I = 2,2$ A résulte d'un compromis entre ces deux valeurs.

On lit alors $P_f = 7,0$ W ; $COP_f = 0,35$.

On calcule $P_{\text{el}} = P_f / COP = 20$ W.

On doit donc évacuer $P_c = P_{\text{el}} + P_f = 27$ W.

Le rapport $P_c/P_f = 3,9$; on cède environ 4 fois plus d'énergie à la source chaude qu'on en extrait à la source froide.

B.4.d. $Z = 5,44 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; $I_{\text{opt}} = 2,50$ A et $T_{\text{opt}} = 194,3$ K d'où $\Delta T_{\text{max}} = 103,7$ K !

C. La régulation en température :

C.1. Le contact thermique avec la face froide du module étant parfait, le boîtier reçoit la puissance $P_{\text{th(F)}}$ calculée en B.2., avec $T_c = T_a$, soit :

$$CdT_F = \delta Q_f = P_{\text{th(F)}}.dt.$$

C'est l'équation proposée.

C.2. La solution de cette équation est $T_F(t) = A \cdot \exp(-t/\tau) + T_\infty$

avec $T_\infty = \frac{G_{\text{th}}T_a + RI^2/2}{G_{\text{th}} + \epsilon_{\text{NP}}I}$ et $\tau = \frac{C}{n(G_{\text{th}} + \epsilon_{\text{NP}}I)}$, durée caractéristique du régime transitoire.

La condition initiale donne $A = T_a - T_\infty$.

C.3. Pour assurer le refroidissement on doit avoir $T_\infty \leq T_a$ soit $I \leq 2\epsilon_{\text{NP}}T_a/R$.

AN : $I_{\text{max}} = 7,5$ A.

C.4. On calcule $\tau = 20,9$ s ; $T_\infty = 193,0$ K.

La durée pour atteindre $T_0 = -40^\circ\text{C} = 233$ K est $\tau_0 = \tau \ln \left(\frac{T_a - T_\infty}{T_0 - T_\infty} \right) = 19,2$ s.

C.5. Si $\tau \gg \tau_T$, le système n'a pas le temps de réagir, et T_F n'évolue pratiquement pas.

Si $\tau \ll \tau_T$, et si $I = \text{cte}$, $T_F(t)$ évolue exponentiellement jusqu'à $T'_\infty = \frac{G_{\text{th}}(T_a + \Delta T_a) + RI^2/2}{G_{\text{th}} + \epsilon_{\text{NP}}I}$ puis

revient exponentiellement jusqu'à T_∞ .

C.6.a. $v_e = V_P - V_N = V_{\text{réf}} \left[\frac{R_T}{R_1 + R_T} - \frac{R_3}{R_2 + R_3} \right]$

C.6.b. Les AO 1 et 2 sont montés en suiveurs ; l'AO 3 réalise un soustracteur ; on calcule facilement : $v_3 = v_e R_5 / R_4$.

L'AO4 réalise un amplificateur inverseur : $v_4 = -v_3 R_7 / R_6$.

On a de plus $v_4 = R_8 I$.

On en conclut : $I = -v_e R_5 R_7 / R_4 R_6 R_8 = -1000 v_e / R_8$.

C.6.c. D'après 6.a., le pont est équilibré si $R_T R_2 = R_1 R_3$.

C.6.d. A -40°C on calcule $R_T = 4 \text{ k}\Omega$, d'où $R_1 = R_T = 4 \text{ k}\Omega$.

C.6.e. On calcule $v_e = -4,5 \text{ V}$ et $I = 2,5 \text{ A}$.

Le module refroidit le boîtier.

Lorsque θ diminue, R_T augmente, donc v_e augmente et I diminue.

On vérifie facilement que $dI/d\theta > 0$.

C.6.f. Tant que la température du boîtier est supérieure à θ_0 , le module Peltier refroidit le boîtier ; son fonctionnement s'arrête lorsque la température du boîtier atteint θ_0 .

Pour que le chaîne de contrôle soit efficace, on doit avoir $\tau_R \ll \tau$, ce qui sera sûrement le cas avec des circuits à AO.

DEUXIEME PARTIE : EPITAXIE DES ALLIAGES $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ SUR SILICIUM

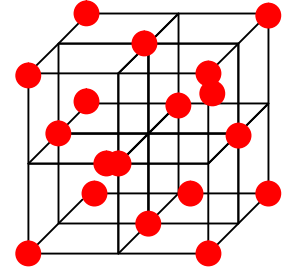
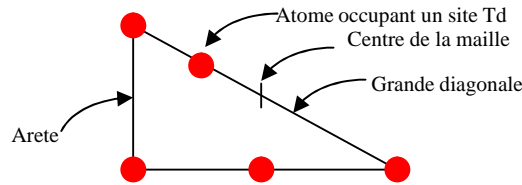
A.1.a. C : $1s^2 2s^2 2p^2$ Si : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ Ge : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$
 Ces trois éléments ont la même configuration électronique externe en $ns^2 np^2$.

Ils appartiennent à la 12^{ème} colonne du tableau périodique (exception faite des lanthanides et actinides).

A.1.b. Le cristal est covalent car tous les atomes sont identiques.

A.1.c. L'atome occupant un site Td est tangent à son voisin situé sur le sommet ; on a donc $a_{\text{Ge}} \sqrt{3} = 4d_{\text{Ge}}$.

AN : $a_{\text{Ge}} = 556,6 \text{ pm}$.



Une maille compte

$8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 + 4 = 8$ atomes.

Remarque : elle n'est donc pas élémentaire...

On en déduit : $N_{\text{Ge}} = 8 / a_{\text{Ge}}^3 = 4,6 \cdot 10^{28} \text{ atomes} \cdot \text{m}^{-3}$ et $\rho_{\text{Ge}} = \frac{M(\text{Ge})}{N_A} N_{\text{Ge}} = 5547 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

A.2.a. Les rayons covalents de Si et Ge sont très voisins ; on peut donc substituer dans un cristal de Si des atomes de Ge sans changement de structure.

A.2.b. $a(x) = x \cdot a_{\text{Ge}} + (1-x) \cdot a_{\text{Si}} = (x \cdot d_{\text{Ge}} + (1-x) \cdot d_{\text{Si}}) 4 / \sqrt{3}$.

AN : $a(0,25) = 546,2 \text{ pm}$.

Pour le Si on calcule : $a_{\text{Si}} = 542,7 \text{ pm}$.

Si on traduit « accord de maille » (?) par paramètres voisins, l'alliage est en accord de maille avec Si.

A.2.c. $N'_{\text{Ge}} = 0,25 N_{\text{Ge}} = 1,15 \cdot 10^{28} \text{ atomes} \cdot \text{m}^{-3}$; $N'_{\text{Si}} = 0,75 N_{\text{Ge}} = 3,45 \cdot 10^{28} \text{ atomes} \cdot \text{m}^{-3}$.

On en déduit $\rho_{\text{SiGe}} = \frac{M(\text{Ge})N'_{\text{Ge}} + M(\text{Si})N'_{\text{Si}}}{N_A} = 2997 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

B.1.a. $\Delta_r G_1^\circ (T) = -910,9 \cdot 10^3 - T (41,8 - 18,8 - 205,2) = -910,9 + 0,182 T$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

B.1.b. $v = (3 - 1) + 2 - 3 = 1$; un seul paramètre intensif peut être choisi.

B.1.c. A $T = 800 \text{ K}$, $\Delta_r G_1^\circ (800) = -765,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Avec $\Delta_r G_1^\circ + RT \cdot \log K^\circ = 0$ et $K^\circ = P / P_{\text{O}_2} = P^\circ / P_{\text{O}_2}$

On en déduit $P_{\text{O}_2 \text{éq}} = P^\circ \exp(\Delta_r G_1^\circ / RT) = 10^{-50} \text{ bar}$.

La pression de corrosion est la pression au-delà de laquelle le métal est oxydé.

Cette pression étant ici très faible, la plaque sera très facilement oxydée ; il faudra donc la nettoyer avant épitaxie, qui devra être effectuée sous vide d'air.

B.2.a. $\Delta_r G_2^\circ (T) = -34,2 \cdot 10^3 - T (2.130,6 + 18,8 - 204,5) = -34,2 - 0,0755 T$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

$$A \text{ T} = 800 \text{ K } K^\circ(800) = \exp(-\Delta_r G_2^\circ / RT) = 1,41 \cdot 10^6.$$

La décomposition est totale.

B.2.b. On peut linéariser l'expression proposée

$$\text{Log } V = \log V_0 - E_a / RT$$

pour faire une régression linéaire sur les valeurs de $\log V$ en fonction de $1/T$.

On obtient $E_a/R = 26335 \text{ K}$ d'où $E_a = 219,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

$$B.3.a. \Delta_r G_3^\circ (T) = -90,8 \cdot 10^3 - T (2.130,6 + 21 - 217) = -90,8 - 0,0652 T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}.$$

$$A \text{ T} = 800 \text{ K} : K_3^\circ(800) = \exp(-\Delta_r G_3^\circ / RT) = 2,1 \cdot 10^9.$$

La décomposition est également totale.

B.3.b. $E_a(\text{Ge/Si}) < E_a(\text{Si/Si})$, donc $V_{(\text{Ge/Si})} > V_{(\text{Si/Si})}$.

Le Ge se dépose plus vite.

Remarque : en supposant que les V_0 soient du même ordre, on peut calculer $V_{(\text{Ge/Si})} / V_{(\text{Si/Si})} = 10^{12}$!

B.4.a. Le débit de SiH_4 doit être supérieur pour compenser la différence des vitesses de réaction et déposer Si en quantité comparable à Ge.

$$B.4.b. \Delta_r G_4^\circ (T) = (-82 - 90,8 - 34,3) \cdot 10^3 - T (4.130,6 + 55 - 217 - 204,5) = -207,1 - 0,1559 T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}.$$

$$A \text{ T} = 800 \text{ K} : K_3^\circ(800) = \exp(-\Delta_r G_3^\circ / RT) = 4,6 \cdot 10^{21}.$$

La réaction de décomposition est également totale.

B.4.c. La réaction est exothermique ; il vaut donc mieux travailler à température basse.

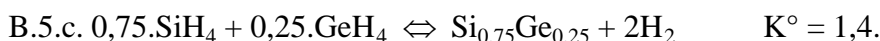
Le nombre de moles gazeuses augmente ; il vaut donc mieux travailler à pression faible.

Le mélange est introduit très dilué dans Ar pour que les pressions partielles des gaz réactifs soient faibles.



$$K^\circ = \frac{\left(\frac{p(\text{H}_2)}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p(\text{SiH}_4)}{P^\circ}\right)^{(1-x)} \left(\frac{p(\text{GeH}_4)}{P^\circ}\right)^x} = \frac{p(\text{H}_2)^2}{p(\text{SiH}_4)^{1-x} p(\text{GeH}_4)^x P^\circ}$$

B.5.b. L'équation fournie permet de calculer $f = 0,09555$, d'où $r = 9,465$.



$$\begin{array}{cccccc} t = 0 & r \cdot n_{\text{Ge}} & n_{\text{Ge}} & 0 & 0 & \\ t_{\text{éq}} & r \cdot n_{\text{Ge}} (1-x) & n_{\text{Ge}} (1-rx/3) & 4n_{\text{Ge}}rx/3 & 8n_{\text{Ge}}rx/3 & \end{array}$$

$$K^\circ = \frac{p^2(\text{H}_2)}{p^{0,25}(\text{SiH}_4) p^{0,75}(\text{GeH}_4) P^\circ}$$

$$P(\text{H}_2) + p(\text{Ar}) + p(\text{SiH}_4) + p(\text{GeH}_4) = P \text{ avec } p(\text{Ar}) = 0,9 \cdot P$$

Comment conclure ?

Commentaires :

Physique :

- problème intéressant et progressif ; le début est proche du cours, l'effet Peltier qui n'est pas au programme est bien présenté (sauf $\epsilon_{NP} > 0$ curieux).
- Le problème de physique est trop long, et suffirait à une épreuve de 4 heures.
- Certaines questions sont qualitatives, et nécessitent une bonne compréhension physique du phénomène.
- Beaucoup d'applications numériques.
- Problème pas calculatoire.
- Problème dans l'esprit PSI.

Chimie :

- Problème intéressant, fidèle à l'esprit des problèmes de e3a PSI, qui ne présente aucune difficulté particulière (sauf dernière question ?), et doit pouvoir être traitée en 1h30 : il est d'ailleurs dommage que les poids de la physique et de la chimie ne soit pas précisés sur le sujet.
- Elle comporte peu de questions qualitatives (4a 4c).

En conclusion, à mon avis, bon problème mais trop long qui devrait permettre de bien classer.