

La durée est de 4 heures.
Les calculatrices sont autorisées.

Problème 1 Obtention de plomb à partir d'un minerai

Le plomb peut être obtenu par voie sèche à partir du minerai de sulfure de plomb appelé galène. On donne ci-dessous les données thermodynamiques utiles :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Masse volumique du plomb solide : $\rho = 11350 \text{ kg.m}^{-3}$

Températures de fusion sous une pression de 1 bar : $T_f(\text{Pb}) = 596 \text{ K}$; $T_f(\text{PbO}) = 1161 \text{ K}$ et $T_f(\text{PbS}) = 1387 \text{ K}$

Données thermodynamiques à 298 K :

| Composé | Pb(s) | PbO(s) | PbS(s) | O ₂ (g) | C(s) | CO ₂ (g) | SO ₂ (g) |
|---|-------|--------|--------|---------------------|------|----------------------|----------------------|
| Enthalpie standard de formation (kJ.mol^{-1}) | 0 | -219,0 | -120,4 | 0 | 0 | -393,5 | -296,8 |
| Entropie molaire standard ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) | 64,8 | 66,5 | 91,2 | 205,2 | 5,7 | 213,8 | 248,2 |

Enthalpie standard de fusion du plomb : à 596 K, $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 4,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpie standard de fusion du monoxyde de plomb PbO : à 1161 K, $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 11,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Données thermodynamiques à 1273 K : capacités thermiques molaires isobares en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

| Composé | PbS(s) | O ₂ (g) | PbO(l) | SO ₂ (g) | N ₂ (g) |
|---------|--------|---------------------|--------|----------------------|---------------------|
| C_p^0 | 49,5 | 29,4 | 45,8 | 39,9 | 29,1 |

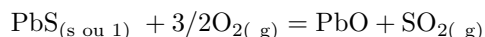
On supposera que, dans le domaine de température étudié, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont indépendants de la température pour toutes les réactions chimiques envisagées.

Les phases solides sont non miscibles.

La préparation du métal est réalisée actuellement en deux étapes : le grillage du sulfure de plomb suivi de la réduction du monoxyde de plomb.

Grillage du sulfure de plomb

Le sulfure de plomb est chauffé en présence de dioxygène. Une réaction d'oxydation (1) se produit :



1. Justifier pourquoi l'enthalpie standard $\Delta_r H^0_1$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0_1$ de la réaction (1) sont différentes pour $T > 1161 \text{ K}$ et $T < 1161 \text{ K}$.

Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0_1$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0_1$ de la réaction (1) à une température supérieure à la température de fusion de l'oxyde de plomb PbO.

2. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.

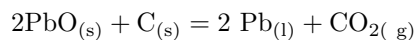
3. Justifier comment évolue l'équilibre (1) si on augmente la température, toutes choses égales par ailleurs.
4. Donner l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^0(T)$ de la réaction en fonction de la température T pour le domaine $T > 1161$ K.
5. Calculer la constante d'équilibre K_1^0 de la réaction à 1273 K. Conclure.
6. Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de la pression P exprimée en bar et des quantités de matière n pour O_2 , n' pour SO_2 et N pour la totalité des gaz.
7. Comment évolue l'équilibre si on augmente la pression, toutes choses égales par ailleurs ?
8. On utilise de l'air pour effectuer la réaction. La présence de diazote favorise-t-elle la réaction à température et pression fixées ? Pourquoi pensez-vous que les industriels prennent de l'air plutôt que du dioxygène pur ?

Les réactifs, c'est-à-dire le minerai et l'air (proportion molaire : 20% de dioxygène O_2 et 80% de diazote N_2), sont portés à 1273 K pour réagir entre eux. Le caractère rapide de la réaction totale permet de formuler une hypothèse d'adiabaticité.

9. En supposant que l'on part des proportions stœchiométriques, à quelle température seraient portés les produits pris initialement à 1273 K ? Pourrait-on réaliser le grillage ?

Réduction du monoxyde de plomb

Elle est réalisée par du carbone à 873 K, selon la réaction (2)



10. D'après les tables thermodynamiques, l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_2^0(T)$ de la réaction (2) en fonction de la température, pour une température supérieure à la température de fusion du plomb liquide, vaut $\Delta_r G_2^0(T) = 54,1 - 0,221 T$ en kJ.mol^{-1} . Calculer la constante d'équilibre K_2^0 de la réaction à 873 K. Conclure.

Problème 2 : Transfert d'énergie sans fil

L'électricité de demain pourra-t-elle se passer de fils électriques ? La nécessité actuelle de supprimer les fils et réduire l'encombrement, ou encore la multiplication des appareils électriques à faible consommation contribuent au développement des techniques et dispositifs de transmission d'énergie sans fil, inspirés des travaux pionniers de Nikola Tesla au début du XX^e siècle. Les applications sont nombreuses et touchent divers domaines (voir figure 1) : de l'usage domestique (recharge d'appareils avec batteries, alimentation de petits appareils courants) au monde industriel (recharge de voitures électriques, applications diverses de la transmission de puissance, pour les trains par exemple), en passant par la médecine (apport d'énergie électrique aux implants, sans effectuer d'opérations chirurgicales lourdes).

COUPLAGE INDUCTIF NON RÉSONANT

A / Étude des bobines utilisées

Pour établir un couplage inductif non résonant entre une bobine émettrice et une bobine réceptrice, on peut utiliser des solénoïdes ou des bobines « plates » 2D (voir figure 4).



FIGURE 4 – Bobines utilisées.

Considérons tout d'abord le cas d'un solénoïde de longueur ℓ et d'axe de révolution Oz , comportant N spires circulaires jointives de rayon a , et parcourues par un courant d'intensité variable $i(t)$. On fait l'hypothèse d'être dans le cadre de l'Approximation des Régimes Quasi-Stationnaires (ARQS) : on calcule le champ magnétique créé par des courants variables $i(t)$ comme en magnétostatique, par le théorème d'Ampère.

A1. Rappeler les équations locales de Maxwell relatives au champ magnétique \vec{B} . Comment se simplifient-elles dans l'ARQS ?

A2. Dans le cadre de l'ARQS, indiquer comment on passe de l'équation locale concernée au théorème d'Ampère.

On suppose dans la suite le solénoïde « infini » et on cherche à exprimer le champ magnétique $\vec{B}(M)$ en tout point M de l'espace, repéré par ses coordonnées cylindriques (r, θ, z) . On admet que le champ magnétique est identiquement nul à l'extérieur du solénoïde.

A3. Sous quelle(s) condition(s) l'approximation d'un solénoïde « infini » vous semble-t-elle légitime ?

A4. En invoquant des arguments de symétrie et d'invariance de la distribution de courants, déterminer la direction du champ $\vec{B}(M)$, ainsi que la (ou les) coordonnée(s) dont dépend(ent) son module.

A5. En précisant le contour d'Ampère choisi, montrer tout d'abord que le champ magnétique est uniforme à l'intérieur du solénoïde. En choisissant un second contour d'Ampère, déterminer le champ magnétique à l'intérieur du solénoïde en fonction de ℓ , N et $i(t)$.

Intéressons-nous à présent au cas d'une bobine « plate », constituée (pour simplifier) de N spires circulaires identiques, d'axe de révolution Oz et de rayon a , placées dans le plan $z = 0$ et parcourues par un courant d'intensité $i(t)$. On se place à nouveau dans le cadre de l'ARQS, et on considère un point M de l'axe Oz , de cote $z > 0$.

A6. Déterminer, en justifiant votre réponse, la direction du champ magnétique $\vec{B}(M)$ au point M .

A7. Que dire du plan d'équation $z = 0$ d'un point de vue des courants ? Qu'en déduire d'un point de vue du champ magnétique ? En déduire une relation simple entre $B_z(-z)$ et $B_z(z)$.

On donne l'expression du champ magnétique créé par la bobine « plate » au point M :

$$B_z(z) = \frac{\mu_0 N i(t) a^2}{2(z^2 + a^2)^{3/2}}$$

A8. Représenter l'allure de la fonction $B_z(z)$. Exprimer le champ magnétique maximal $B_{z, \max}$, et déterminer à quelle distance $z_{1/2}$ de la spire le champ magnétique vaut $B_{z, \max}/2$, en fonction de a .

On donne sur la figure 5 les cartes de champ du solénoïde et de la bobine « plate », simulées à l'aide du logiciel FEMM (*Finite Element Method Magnetics*).

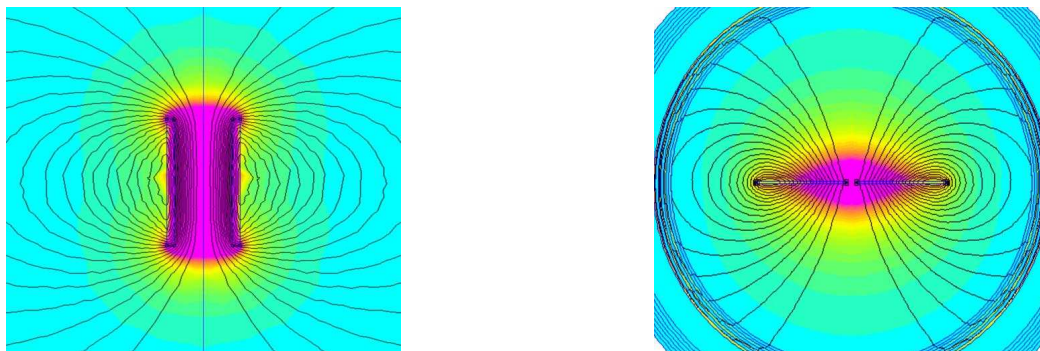


FIGURE 5 – Cartes de champ du solénoïde (à gauche) et de la bobine « plate » (à droite).

A9. Justifier les symétries et/ou antisymétries observées sur chacune de ces cartes de champ.

A10. Sur la carte de champ de gauche, on remarque que les lignes de champ se resserrent au sein du solénoïde, et qu'elles y sont approximativement parallèles. Que peut-on déduire de ces observations topologiques ? Quelle propriété, relative au flux du champ \vec{B} , permet de le confirmer ?

B / Transfert de puissance : rendement de Yates

Modélisons à présent le transfert inductif de puissance entre deux bobines, comme celles représentées sur la figure 6.



FIGURE 6 – À gauche : système de transmission classique (émetteur et récepteur) utilisé dans les chargeurs sans fil actuels. À droite : schéma et notations utilisées.

Une bobine émettrice « plate », de résistance électrique R_1 et d'inductance propre L_1 , comportant N_1 spires circulaires de rayon a , est parcourue par un courant d'intensité

$$i(t) = I_0 \cos(\omega t)$$

imposé par un générateur (non représenté sur la figure 6).

B1. Définir et exprimer la puissance instantanée reçue par la bobine émettrice de la part du générateur, notée $P_{\text{reçue}}$, en fonction de L_1 , R_1 , de l'intensité $i(t)$ et de sa dérivée première di/dt . En déduire la moyenne temporelle de cette puissance $\langle P_{\text{reçue}} \rangle$ en fonction de R_1 et I_0 .

Considérons également une bobine réceptrice « plate », de résistance électrique R_2 et d'inductance propre L_2 , comportant N_2 spires circulaires de rayon b , située à une distance d de la bobine émettrice. On cherche à définir et exprimer le rendement de transfert de puissance entre les deux bobines, dans le cas d'un alignement parfait. On rappelle l'expression du champ magnétique créé par la bobine émettrice en un point $M(z)$ de l'axe Oz :

$$\vec{B} = \frac{\mu_0 N_1 i(t) a^2}{2(z^2 + a^2)^{3/2}} \vec{u}_z$$

Pour simplifier, on suppose ce champ magnétique uniforme dans le plan contenant la bobine réceptrice.

B2. Exprimer le flux Φ du champ magnétique créé par la bobine émettrice à travers la bobine réceptrice, en fonction de $i(t)$, a , b , d , N_1 et N_2 .

B3. Le courant $i(t)$ étant variable, il apparaît une force électromotrice (fem) $e(t)$ aux bornes de la bobine réceptrice. Quel phénomène est ainsi mis en évidence ? Donner l'équation locale de Maxwell à l'origine de celui-ci.

B4. Après avoir nommé la loi utilisée, exprimer la fem $e(t)$ en fonction de I_0 , ω , t , a , b , d , N_1 et N_2 . On négligera le flux magnétique propre du circuit récepteur devant le flux extérieur.

- B5.** En négligeant l'inductance propre L_2 de la bobine réceptrice, en déduire la puissance reçue par cette dernière de la part de la bobine émettrice, notée $P_{\text{gén}}$, puis sa moyenne temporelle $\langle P_{\text{gén}} \rangle$ en fonction de I_0 , ω , a , b , d , N_1 , N_2 et R_2 .

On définit le rendement de transmission de puissance par le quotient

$$\eta = \frac{\langle P_{\text{gén}} \rangle}{\langle P_{\text{reçue}} \rangle}$$

- B6.** Montrer que le rendement peut se mettre sous la forme

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

avec k un coefficient sans dimension à expliciter. Ce résultat constitue la loi de Yates.

C / Modélisation du couplage : inductance mutuelle

On propose dans cette sous-partie une modélisation plus générale du couplage magnétique, s'affranchissant des hypothèses faites dans la sous-partie précédente. Le couplage est quantifié par l'inductance mutuelle M entre les deux bobines, d'inductances propres respectives L_1 et L_2 (voir figure 7).

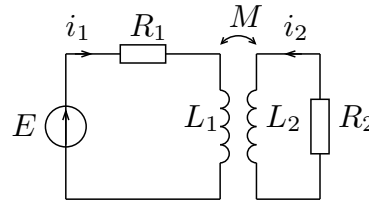


FIGURE 7 – Circuits couplés par mutuelle inductance.

- C1.** Rappeler la définition de M , ainsi que sa dimension.
C2. En appliquant la loi des mailles dans chacun des deux circuits, établir le système d'équations électriques couplées vérifiées par les intensités $i_1(t)$ et $i_2(t)$.
C3. Montrer que ce système d'équations conduit au bilan de puissance

$$Ei_1 = R_1 i_1^2 + R_2 i_2^2 + \frac{d\mathcal{E}_{\text{mag}}}{dt}$$

avec \mathcal{E}_{mag} une quantité à exprimer en fonction de L_1 , L_2 , M , i_1 et i_2 . Interpréter ce bilan.

- C4.** On pose la variable adimensionnée $x = i_1/i_2$. Mettre \mathcal{E}_{mag} sous la forme

$$\mathcal{E}_{\text{mag}} = \frac{1}{2} i_2^2 P(x)$$

où $P(x)$ est un polynôme d'ordre 2 que l'on explicitera.

- C5.** En admettant que \mathcal{E}_{mag} est une quantité positive, montrer que l'inductance mutuelle vérifie une inégalité de la forme $M \leq M_{\text{max}}$; exprimer son majorant M_{max} en fonction de L_1 et L_2 .
C6. Connaissiez-vous d'autres applications de tels circuits couplés par mutuelle induction, dans les domaines de l'industrie et de la vie courante ? Deux applications détaillées sont attendues.

Problème 3 SEMI-CONDUCTEURS ET JONCTION PN

Aucune connaissance sur les matériaux semi-conducteurs n'est requise pour traiter ce problème.

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ représente la constante d'Avogadro,
et $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ représente la charge élémentaire.

Modèle de Drude de la conduction électrique

On considère un matériau conducteur dans lequel les électrons libres sont uniformément répartis dans le volume du matériau. On note n_e le nombre par unité de volume de ces électrons. Les interactions entre les électrons sont négligées et celles entre les électrons et le réseau cristallin sont modélisées par une force de type frottement visqueux subie par chaque électron de masse m selon la relation vectorielle $\vec{f} = -\frac{m}{\tau} \vec{v}$ où τ est une constante propre au matériau et \vec{v} la vitesse d'un électron dans le référentiel lié au matériau conducteur. Un champ électrique \vec{E} est appliqué dans le matériau. On négligera le poids de l'électron devant les autres forces.

1. Quelle est l'unité de τ dans le Système International ? Justifier.
2. En appliquant le principe fondamental de la dynamique à un électron montrer que la vitesse d'un électron tend, en régime permanent, vers une constante que l'on précisera en fonction de \vec{E} , m , τ et e la charge élémentaire (e valeur positive).
3. En déduire l'expression du vecteur densité volumique de courant électrique \vec{j}_{el} en fonction de \vec{E} , m , n_e et τ . Donner alors l'expression de la conductivité électrique du matériau en fonction des paramètres précédents.
4. Dans le cas du cuivre, chaque atome libère un seul électron qui participera à la conduction électrique.
La densité du cuivre par rapport à l'eau est $d = 8,9$ et la masse molaire du cuivre est $M_{Cu} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. On note μ la masse volumique de l'eau.
Donner l'expression littérale du nombre d'électrons de conduction par unité de volume n_e en fonction de d , μ , M_{Cu} et de la constante d'Avogadro N_A .
Effectuer l'application numérique.
Comparer avec la densité électronique du silicium, semi-conducteur très répandu, qui est de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} à température ambiante.

Résistivité du silicium en fonction de la température

On réalise une pastille cylindrique de silicium comportant n_e électrons de conduction par unité de volume. On mesure la résistance de cette pastille en fonction de la température et on en déduit la résistivité du silicium.

5. Rappeler la relation existant entre la résistance R d'une pastille cylindrique de longueur ℓ et de section S et la résistivité ρ du matériau.

6. Un dispositif permet d'abaisser la température du silicium. On mesure la résistivité du silicium entre 4,2 K (température de liquéfaction de l'hélium) et 12 K. On relève le tableau de mesures suivant :

| | | | | | | |
|-----------------------------|------------------|------------------|-------|------|-----|------|
| T (K) | 4,2 | 4,6 | 5,0 | 5,4 | 6,2 | 7,0 |
| ρ ($\Omega \cdot m$) | $5,9 \cdot 10^5$ | $6,0 \cdot 10^4$ | 9000 | 1750 | 125 | 16,5 |
| T (K) | 8,0 | 10,0 | 12,0 | | | |
| ρ ($\Omega \cdot m$) | 2,35 | 0,15 | 0,024 | | | |

Montrer à l'aide d'une représentation graphique **ou** d'une régression linéaire, en utilisant la calculatrice, que la résistivité suit une loi du type : $\rho(T) = A \cdot e^{B/T}$.

Calculer B et A .

7. Evaluer la résistivité du silicium à 300 K. La comparer à celle du cuivre qui est de l'ordre de $\rho_{Cu} = 10^{-8} \Omega \cdot m$.

En plaçant des impuretés dans un matériau semi-conducteur, on peut contrôler la résistivité électrique. Cette dernière varie de façon considérable en fonction de la concentration en impuretés : c'est le dopage.

Les porteurs de charge

Modèle de semi-conducteur :

Pour comprendre la variation de la résistivité du silicium avec la température, il faut admettre que les électrons dans le silicium ne peuvent être que dans « deux états » : soit ils sont libres (électrons conducteurs), soit ils sont liés (électrons de valence). Pour qu'un électron passe de l'état lié à l'état libre, il faut lui fournir de l'énergie. Il laisse alors une place vacante dans l'ensemble des électrons liés : c'est ce qu'on appelle un trou.

9. Que vaut la « charge électrique » d'un trou en fonction de la charge élémentaire e ?

On montre que le mouvement collectif des électrons de valence (très nombreux) peut être décrit par celui de l'ensemble des trous (beaucoup moins nombreux). De ce point de vue les trous peuvent être assimilés à des porteurs de charge indépendants et distincts des électrons de conduction.

On note n le nombre d'électrons conducteurs par unité de volume et p le nombre de trous par unité de volume. On admettra que le produit $n \cdot p$ est une constante au carré, notée n_i^2 , dépendant de la température et du matériau : $n \cdot p = n_i^2$.

10. On parvient à fabriquer un matériau semi-conducteur à base de silicium dans lequel quelques atomes de bore (symbole B) ou de phosphore (symbole P) se substituent à des atomes de silicium, et

ce, de manière uniforme sur tout le volume du matériau. On parle de dopage au bore ou au phosphore. Soit N_B (respectivement N_P) la densité volumique d'atomes de bore (respectivement de phosphore) présents dans le matériau.

On donne un extrait du tableau périodique des éléments :

| | | | | | | | | |
|----|----|--|----|----|---|---|----|----|
| H | | | | | | | He | |
| Li | Be | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |

Combien d'électrons de valence maximale possèdent le silicium, le bore et le phosphore ?

On admet que le phosphore perd un électron : quel ion est formé ?

On admet que le bore gagne, quant à lui, un électron : quel ion est formé ?

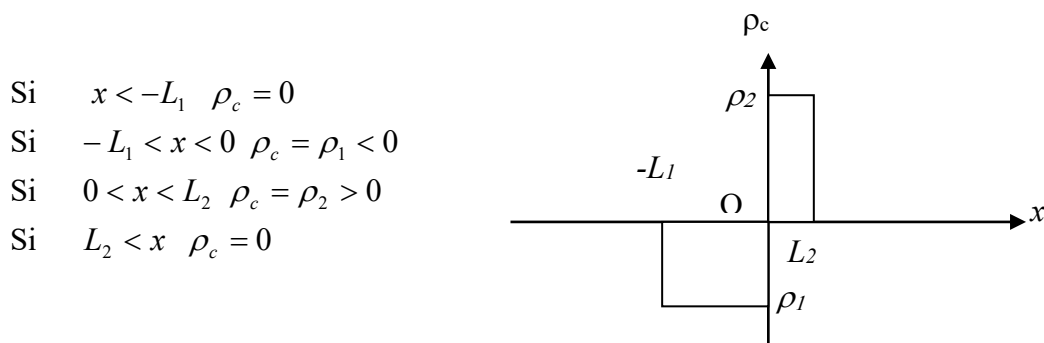
11. Dans le cas du dopage au phosphore (dopage N), augmente-t-on la densité d'électrons ou de trous ? Sachant que le matériau est électriquement neutre, que vaut la somme $p + N_P$ en fonction de n ? En se rappelant que $n \cdot p = n_i^2$, exprimer n . Que devient cette expression si $n_i \ll N_P$? Commenter. En déduire l'expression de p .

12. Donner les expressions de n et p dans le cas du dopage au bore (dopage P), avec $n_i \ll N_B$.

Electrostatique d'une jonction PN à l'équilibre

Lorsqu'un semi-conducteur présente, dans une région très localisée de l'espace, une variation très brutale de la concentration en dopant, voire un changement de la nature du dopant, on dit que l'on a une jonction. Au voisinage de la jonction, dans une région dite « zone de charge d'espace », le cristal acquiert une distribution de charge électrique non nulle que l'on se propose d'étudier. Les propriétés qui en résultent sont à la base de la caractéristique des diodes, des transistors et de tous les circuits intégrés.

13. On supposera que dans le silicium on peut encore appliquer les lois de l'électrostatique à condition de remplacer ε_0 par $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$ où ε_r est la permittivité relative du silicium. On suppose que la densité volumique de charge ρ_c autour d'une jonction située dans le plan $x = 0$ a l'allure suivante :



La jonction est suffisamment large pour supposer que la distribution de charge est totalement invariante par toute translation dans le plan Oyz .

Sachant que la distribution de charges est globalement neutre, établir la relation vérifiée par L_1, L_2, ρ_1 et ρ_2 .

On admettra que, en dehors de la zone de charge d'espace, le champ électrique est nul en tout point d'abscisse x telle que $x < -L_1$ et $x > L_2$.

14. Rappeler l'équation de Maxwell – Gauss où l'on remplacera ε_0 par $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$.

Déterminer alors le champ électrique en tout point M appartenant à la zone de charge d'espace ($-L_1 < x < L_2$). On distinguera entre les diverses régions de l'espace suivant les valeurs de x .

Représenter graphiquement l'allure de la composante selon x du champ électrique en fonction de x .

15. En déduire l'expression du potentiel électrostatique V dans les différentes régions de l'espace. On choisira l'origine des potentiels dans le plan $x = 0$.

Représenter graphiquement V en fonction de x .

16. Donner l'expression de la différence de potentiel $V_0 = V(L_2) - V(-L_1)$ entre deux points situés de part et d'autre de la zone de charge d'espace.

17. La région ($x > 0$) a été dopée avec du phosphore à raison de $N_2 = 1,6 \cdot 10^{21}$ atomes P par m^3 , tandis que la région ($x < 0$) a été dopée avec du bore avec un nombre d'atomes B par unité de volume N_1 . On considérera que $N_1 \gg N_2$. Dans la zone de charge d'espace, chaque atome P est ionisé en P^+ . Les électrons ainsi libérés traversent spontanément le plan ($x = 0$), et chaque atome B situé dans la zone de charge d'espace, capte un électron se transformant ainsi en ion B^- . On a réalisé une jonction PN.

En déduire ρ_1 et ρ_2 en fonction de e (la charge électrique élémentaire), N_1 et N_2 .

18. Le système ainsi constitué est une diode à jonction dont la tension seuil est voisine de V_0 .

Déterminer L_2 en fonction de ε , V_0 , e et N_2 .

AN : $V_0 = 0,3 \text{ V}$ $\varepsilon = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ et $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Que vaut la largeur totale de la zone de charge d'espace δ ?