

Devoir surveillé n°3 - Thermochimie et Électronique

29/11/2025

Durée 4 heures - Calculatrices autorisées
Ce problème est composé de 3 parties indépendantes

1 Formation de carbure de silicium par CVD

La face optique des miroirs des instruments spatiaux peut être revêtue de carbure de silicium SiC par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour l'anglais « chemical vapor deposition ») afin de masquer toute porosité résiduelle et obtenir ainsi une surface polissable parfaite.

De nombreux composés chimiques sont utilisés pour produire des films minces de SiC. Parmi ceux-ci, le méthyl-trichlorosilane MTS CH_3SiCl_3 est très souvent choisi. La réaction se déroule sur un solide en graphite, à température élevée et sous pression réduite. La transformation peut être modélisée par l'équation bilan globale



On donne ci-dessous (tableau 1) les enthalpies standard de formation à $T_0 = 298 \text{ K}$ des trois espèces chimiques impliquées dans la réaction ; on se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, c'est-à-dire que l'on considérera que ces enthalpies standard ne dépendent pas de la température. Tous les gaz sont supposés parfaits et on prendra $R = 8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ comme valeur de la constante des gaz parfaits.

Espèce chimique	$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)
$\text{CH}_3\text{SiCl}_3(\text{g})$	-529
$\text{SiC}(\text{s})$	-73.2
$\text{HCl}(\text{g})$	-92.3

TABLE 1 – Enthalpies standard de formation pour les différentes espèces

- Le carbone est de numéro atomique $Z(\text{C}) = 6$ et le silicium de numéro atomique $Z(\text{Si}) = 14$. Donner la configuration électronique du carbone et du silicium.
- Justifier au vu de la configuration électronique précédente que dans le tableau périodique des éléments, le silicium se trouve dans la même colonne que le carbone et à la ligne du dessous.
- Quel est ainsi l'atome le plus électronegatif entre le carbone et le silicium ?
- Représenter une molécule de carbure de silicium SiC et faire apparaître le moment dipolaire de la molécule sur le schéma.
- Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1). Commenter le signe de cette grandeur.
- À l'aide de la loi de Le Chatelier, prévoir comment l'équilibre de cette réaction sera déplacé lors d'une augmentation de température à pression constante.

La loi de Van't Hoff est

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (2)$$

7. Utiliser la loi de Van't Hoff pour donner le sens de variation de la constante d'équilibre K^0 avec la température.
8. On se place à l'équilibre chimique à une certaine température T_1 . Quelle est la relation entre le quotient réactionnel Q_r et $K^0(T_1)$? On augmente maintenant la température de δT . Donner une inégalité entre Q_r et $K^0(T_1 + \delta T)$ et en déduire dans quel sens est déplacé l'équilibre suite à cette augmentation de température.
9. Rappeler la relation entre l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^0$, la température T , la constante des gaz parfaits R et la constante d'équilibre K^0 . Rappeler ensuite la relation entre $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, T et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$.
10. La constante d'équilibre de la réaction à T_0 vaut $K^0(T_0) = 2,9 \times 10^{-20}$. En déduire la valeur de $\Delta_r S^0$. Commenter le signe obtenu.
11. À l'aide de la valeur de $K^0(T_0)$ et de la loi de Van't Hoff, déterminer la valeur de la température T_2 pour laquelle $K^0(T_2) = 10$.

On considère une enceinte thermostatée à la température T_2 et pressurisée à la pression $P^0 = 1$ bar. On introduit dans cette enceinte une quantité $n_0 = 1,0$ mol de MTS. On définit le taux de décomposition α du MTS comme le quotient entre la quantité de MTS ayant réagi sur la quantité initiale de MTS introduite.

12. Exprimer le quotient réactionnel Q_r en fonction des pressions partielles des différentes espèces gazeuses ainsi que de la pression standard P^0 .
13. Faire un tableau d'avancement et exprimer les quantités de matière à l'état final des différentes espèces en fonction de n_0 et de $\alpha_{\text{éq}}$, la valeur de α à l'équilibre.
14. En déduire une équation dont la résolution donne la valeur de $\alpha_{\text{éq}}$. La résolution, non demandée, donne $\alpha_{\text{éq}} = 0,80$.
15. Cette transformation peut-elle être considérée comme monobare ? En supposant qu'elle est également isotherme, déterminer la valeur de l'énergie thermique Q reçue par le milieu réactionnel lors de cette réaction chimique.
16. Si la réaction avait été faite à la température $T_3 > T_2$, la valeur obtenue de α_{eq} dans ce cas aurait-elle été supérieure ou inférieure à 0,80 ?
17. À l'aide de la loi de Le Chatelier, prédire quel est l'effet d'une augmentation de pression à température constante sur l'équilibre chimique.
18. Justifier alors les conditions industrielles présentées dans l'énoncé pour la production de carbure de silicium.

2 Filtres actifs

Nous allons nous intéresser dans cette partie à des filtres actifs à base d'amplificateurs linéaires intégrés (ALI). Ces filtres peuvent être utilisés lors de la réception de signaux bruités de faible amplitude. Les filtres considérés sont représentés sur la figure 1

On considérera que les ALI sont idéaux et que, si ils fonctionnent en régime linéaire, ils sont de gain infini. Dans les deux cas nous aurons $R' > R$.

19. Dans chacun des deux montages, justifier dans quel régime fonctionne l'ALI.

On se place en notation complexe à la pulsation ω et on cherche à exprimer les fonctions de transfert $\underline{H}_1(\omega)$ et $\underline{H}_2(\omega)$ de chacun des filtres, dans chaque cas la fonction de transfert étant définie par $\underline{H} = \underline{s}/\underline{e}$.

20. En raisonnant sur le comportement d'un condensateur en basse et en haute fréquence, identifier avec peu de calculs la nature de chacun des deux filtres.

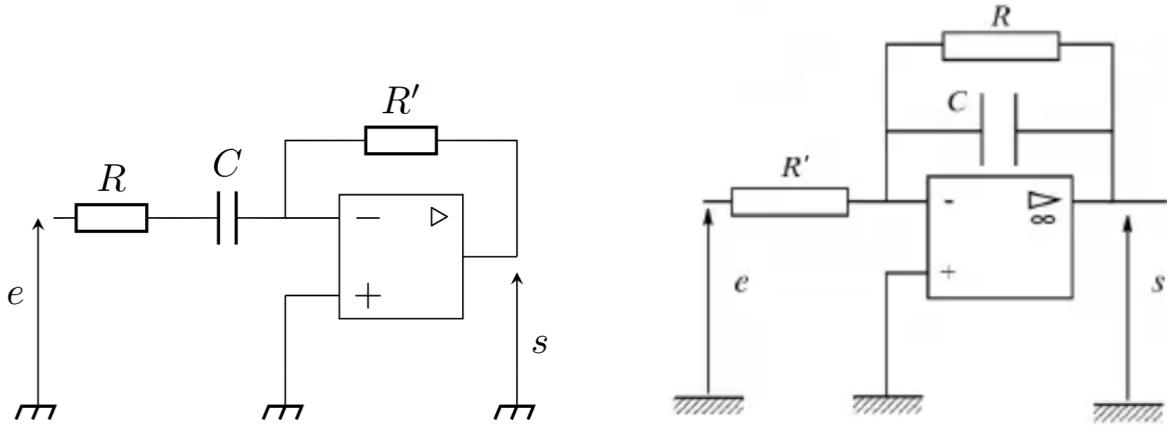


FIGURE 1 – Filtres actifs

21. Montrer que la fonction de transfert du montage de gauche peut s'écrire

$$\underline{H}_1(\omega) = \frac{A}{1 - j \frac{\omega_c}{\omega}} \quad (3)$$

où on exprimera A et ω_c en fonction de R , R' et C .

22. Par un raisonnement similaire, montrer que la fonction de transfert du montage de droite peut se mettre sous la forme

$$\underline{H}_2(\omega) = \frac{A}{1 + j \frac{\omega}{\omega_c}} \quad (4)$$

On rappelle que le gain G est défini comme $G = 20 \log H$.

23. Pour chacun des filtres, tracer l'allure du diagramme de Bode en gain $|G|$ en fonction de $\log(\omega)$.

On reçoit un signal d'amplitude faible, dont l'information est contenue à une fréquence $f_0 = 1 \text{ kHz}$ mais qui est bruité par des fréquences $f_b > 1 \text{ MHz}$.

24. Pour extraire l'information du bruit, lequel des deux filtres proposés faut-il choisir ?

Pour le filtre choisi, on souhaite que sa fréquence de coupure soit $f_c = 100 \text{ kHz}$ et que son gain maximal soit de 20 dB, afin d'amplifier notre signal. On impose la valeur de $R = 1,0 \text{ k}\Omega$.

25. Donner les valeurs de R' et de C permettant de répondre au cahier des charges.

Le bruit parasitant le signal n'est pas toujours à la même fréquence et on cherche un moyen "simple" d'adapter la fréquence de coupure de notre filtre sans avoir à en changer les composants. On considère le montage présenté à la figure 2. Les deux ALI fonctionnent en régime linéaire et on les suppose de gain infini. On notera v_1 la tension de sortie de l'ALI 1 et v_2 la tension de sortie de l'ALI 2. On cherche pour ce montage à trouver la relation entre \underline{u} et \underline{i} .

26. En étudiant l'ALI 1 puis l'ALI 2, exprimer v_1 en fonction de \underline{u} puis v_2 en fonction de α et de v_1 . En déduire la relation entre v_2 , α et \underline{u} .
27. Donner la relation entre \underline{i} , \underline{u} et v_2 puis finalement la relation entre \underline{u} et \underline{i} et montrer que ce montage est l'équivalent d'une capacité réglable C' dont on donnera la valeur en fonction de C_0 et α .

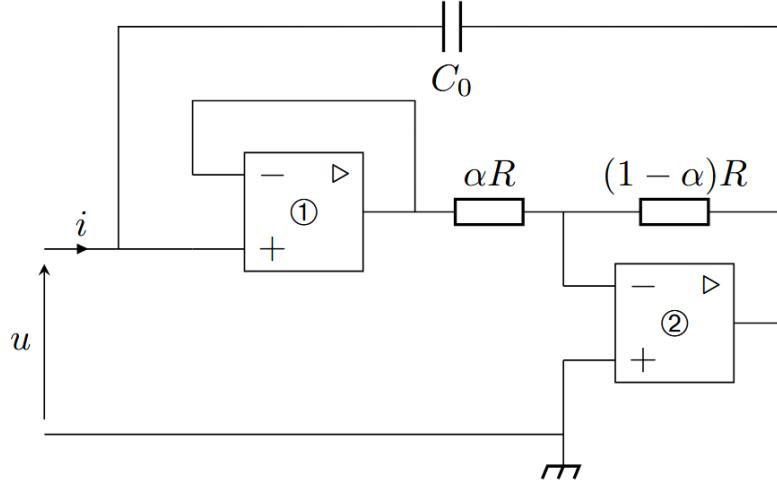


FIGURE 2 – Montage électronique considéré

28. On décide de remplacer la capacité C du filtre précédent par le montage de la figure 2, avec $C_0 = C$. On veut multiplier la fréquence de coupure de notre filtre par 10, quelle valeur donner à α ?

3 Oscillateurs en électronique

Nous nous intéressons dans ce problème aux oscillateurs, systèmes électroniques au cœur de très nombreux objets qui nous entourent au quotidien : montre, voiture, radio, ordinateur, etc... Quelle que soit l'application, l'objectif d'un oscillateur est le même : générer un signal de période stable, de caractéristiques spectrales choisies, sans aucun signal d'entrée. Deux réalisations sont proposées dans ce problème : en première partie, un oscillateur quasi-sinusoidal et en seconde partie un oscillateur à relaxation. Les deux sous-parties sont indépendantes et peuvent être traitées séparément.

3.1 Réalisation d'un oscillateur quasi-sinusoidal

Il est parfois intéressant d'avoir des systèmes électroniques instables, notamment en électronique, pour pouvoir réaliser des oscillateurs. On rappelle que ce type de structure peut être réalisé en associant un amplificateur et un filtre comme présenté en figure 3.

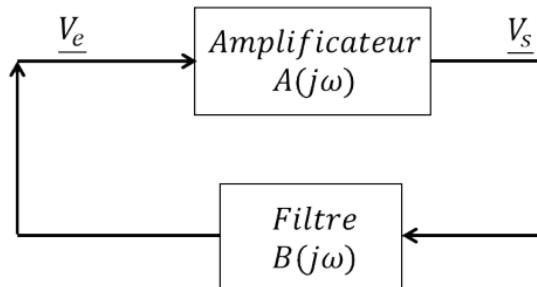


FIGURE 3 – Structure d'un oscillateur

Nous étudierons dans cette partie l'oscillateur à pont de Wien (figure 4).

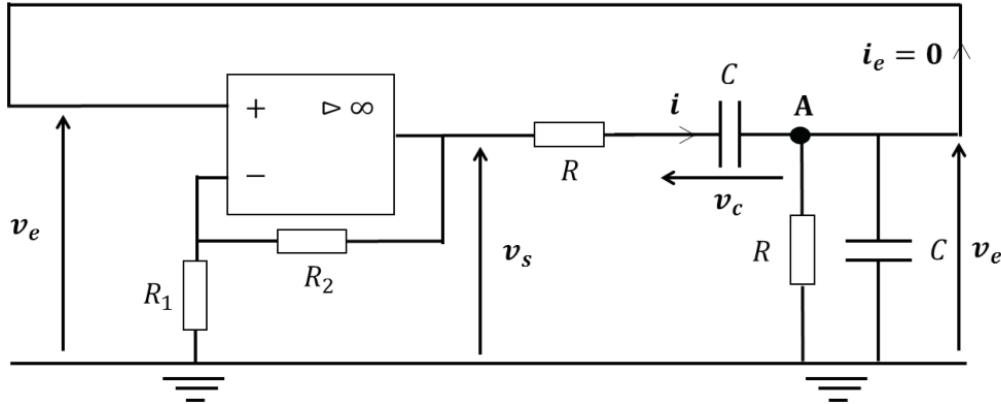


FIGURE 4 – Schéma électronique de l'oscillateur à pont de Wien

29. Reproduire le schéma sur votre copie et identifier la partie amplificatrice ainsi que la partie filtre de cet oscillateur.
30. Justifier pourquoi le courant noté i_e sur le schéma peut être considéré comme nul dans la suite de l'étude.
31. Quelle est la relation entre la dérivée de la tension v_c aux bornes du condensateur par rapport au temps et le courant i le traversant ? Cette équation sera nommée « E1 » sur votre copie.
32. Par une loi des noeuds au point A, exprimer le courant i en fonction de la tension v_e et de sa dérivée par rapport au temps. Cette équation sera nommée « E2 » sur votre copie.
33. Par une loi des mailles, exprimer la tension v_s en fonction de v_e , R , i et v_c . Cette équation sera numérotée « E3 » sur votre copie.
34. En utilisant les équations E1 E2 et E3 montrer que l'on obtient l'expression suivante en précisant l'expression de la constante τ

$$\frac{dv_s}{dt} = \tau \frac{d^2v_e}{dt^2} + 3 \frac{dv_e}{dt} + \frac{v_e}{\tau} \quad (5)$$

35. On suppose que l'ALI est idéal. Par un argument simple, justifier qu'il fonctionne en régime linéaire. Dans la suite on considérera qu'il est de gain infini.
36. En étudiant le fonctionnement de l'ALI, déduire la valeur de l'amplification $A = v_s/v_e$ en fonction des résistances R_1 et R_2 .
37. Montrer que l'on peut alors obtenir l'équation différentielle suivante sur la tension v_s

$$\tau^2 \frac{d^2v_s}{dt^2} + \tau(3 - A) \frac{dv_s}{dt} + v_s = 0 \quad (6)$$

38. Par analyse de cette équation différentielle, quelle condition doit-on satisfaire pour obtenir une oscillation harmonique purement sinusoïdale ?
39. Cette condition étant remplie, quelle est alors la fréquence d'oscillation que l'on notera f_0 ?
40. D'où provient l'énergie nécessaire pour garantir l'oscillation ?
41. On réalise le montage en pratique et on obtient un signal v_s quasi-sinusoïdal. Son spectre montre que la majorité de l'énergie du signal est à la fréquence $f_0 = 1 \text{ kHz}$ et que la partie restante est à la fréquence $f_1 = 10 \text{ kHz}$. Comment pourrait-on améliorer la qualité de la tension v_s , pour la rendre plus proche d'une sinusoïde parfaite à la fréquence f_0 ? Une approche pratique est attendue en précisant les valeurs caractéristiques du dispositif mis en œuvre.

3.2 Oscillateur à relaxation

Si l'on cherche à réaliser un signal d'horloge, il n'est pas nécessaire d'obtenir un signal sinusoïdal. On peut alors utiliser la structure de l'oscillateur à relaxation présentée en figure 5.

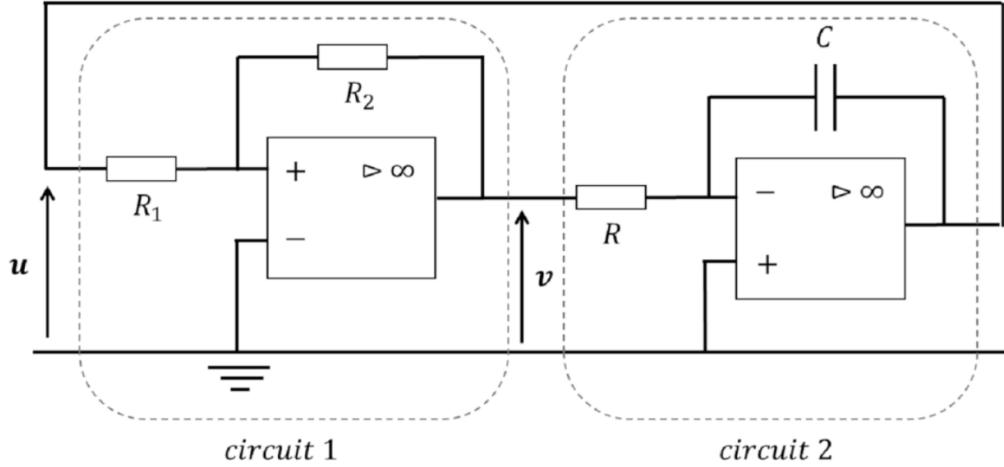


FIGURE 5 – Oscillateur à relaxation

On considère que les ALI sont idéaux et on note $+V_{\text{sat}}$ et $-V_{\text{sat}}$ leurs tensions de saturation. À $t = 0$ s on suppose que la tension v vaut $+V_{\text{sat}}$ et que la tension u est nulle.

Nous nous intéressons tout d'abord au circuit 1.

42. Par un raisonnement simple, préciser le mode de fonctionnement de l'ALI. Quelles sont les valeurs que peut prendre la sortie v ?
43. Pour quelle valeur de tension d'entrée u , notée u_{seuil} , la tension de sortie v bascule de $+V_{\text{sat}}$ à $-V_{\text{sat}}$?

On admet que la tension de sortie v bascule de $-V_{\text{sat}}$ à $+V_{\text{sat}}$ pour une valeur de tension $u_{\text{seuil},2}$ telle que $u_{\text{seuil},2} = -u_{\text{seuil}}$.

44. Tracer la tension v en fonction de la tension u (cycle d'hystérésis) en annotant soigneusement le tracé.

Le circuit 2 est un montage intégrateur inverseur. L'entrée du circuit 2 est v et sa sortie u . On suppose que l'ALI est idéal, fonctionne en régime linéaire et est de gain infini.

45. On se place en notations complexes, \underline{u} , \underline{v} , on note la pulsation d'oscillation ω et j le nombre complexe tel que $j^2 = -1$. Montrer alors qu'on a

$$j\omega \underline{u} = -\frac{1}{RC} \underline{v}. \quad (7)$$

46. En repassant en grandeurs réelles montrer qu'on a alors la relation

$$\frac{du}{dt} = -\frac{1}{RC} v \quad (8)$$

47. Si la tension v est constante et vaut $+V_{\text{sat}}$ et que $u(t=0) = u_{\text{seuil},2}$, quelle est l'expression de $u(t)$?

Étudions à présent le montage complet. Les chronogrammes des tensions u et v sont données en figure 6

48. Exprimer la fréquence f d'oscillation de la tension u en fonction de R_1 , R_2 , R et C .

On souhaite obtenir pour u un signal triangulaire d'amplitude $V_{\text{max}} = 2\text{ V}$ et de fréquence $f = 1\text{ kHz}$. On alimente les ALI en $\pm 15\text{ V}$, ainsi $V_{\text{sat}} = 15\text{ V}$. On impose d'utiliser des résistances R et R_2 telles que $R = R_2 = 1,00\text{ k}\Omega$.

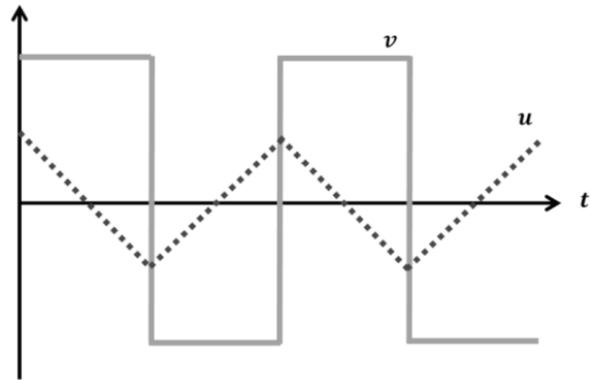


FIGURE 6 – Allures temporelles des signaux issus de l'oscillateur à relaxation

49. Déterminer les valeurs de R_1 et C pour répondre au cahier des charges.
50. Quelle caractéristique de l'ALI peut limiter la fréquence de fonctionnement d'un tel montage ?

FIN DU SUJET