

EXAMEN DE THERMODYNAMIQUE

Durée : 2 heures

Les documents et les téléphones portables ne sont pas autorisés. Les calculatrices sont autorisées. Barème approximatif : 1^{er} problème : 7 points ; 2^{ème} problème : 13 points. Dans le deuxième problème, tout ce qui suit la question 3.b/ est indépendant de ce qui précède.

1 Vaporisation de l'eau

Une masse $M = 1$ kg d'eau liquide est contenue dans un récipient fermé par un piston, à 100° C sous $P_a = 1$ atm. On donne la chaleur latente de vaporisation de l'eau à 100° C : $L_v = 2,25 \times 10^6$ J.kg⁻¹.

1/ Par déplacement infiniment lent du piston, l'ensemble étant placé dans un thermostat à 100° C, on réalise la vaporisation totale de l'eau. Dans l'état final, juste à la fin de la vaporisation totale, le volume occupé par la vapeur d'eau est $V_f = 1,67$ m³ (il est très grand devant le volume occupé initialement par l'eau liquide).

- (a) Représentez la transformation subie par la masse d'eau dans un diagramme de Clapeyron sur lequel vous placerez la courbe de saturation et l'isotherme d'Andrews pertinent.
- (b) Calculez la chaleur et le travail mécanique reçus par l'eau ainsi que ses variations d'énergie interne, d'enthalpie et d'entropie.
- (c) Quelle est la variation d'entropie de l'univers (c'est à dire de l'ensemble {eau+thermostat}) ?

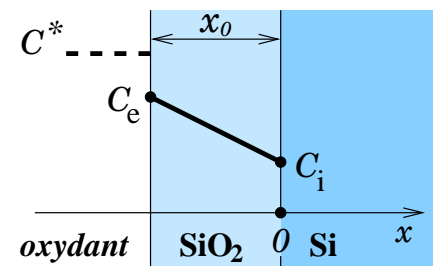
2/ On place directement la masse $M = 1$ kg d'eau liquide, prise à 100° C, dans un récipient thermostaté à 100° C et de volume $V_f = 1,67$ m³ initialement vide^a. L'eau s'y vaporise instantanément. On a donc les mêmes états final et initial qu'à la question précédente. Déterminez les mêmes grandeurs qu'en 1/(b) et (c).

^aLa procédure est la suivante: on met côte à côte deux enceintes, l'une contenant l'eau liquide, l'autre initialement vide. Elle sont séparées par une paroi que l'on escamote, ce qui permet au système d'occuper un volume total final V_f .

2 Croissance d'une couche d'oxyde

Un gaz oxydant (de densité C^* uniforme et indépendante du temps) est en contact avec du silicium (Si) qui occupe le demi-espace $x > 0$. À l'interface, une couche de SiO₂ se développe. On note x_0 l'épaisseur de cette couche oxydée et C_e (resp. C_i) la densité d'oxydant sur la surface extérieure (resp. intérieure) de cette couche (cf. schéma ci-dessous). Le mécanisme d'oxydation est le suivant :

- L'oxydant se dépose (phénomène d'adsorption) sur la surface extérieure de la couche SiO₂. La densité de courant correspondante est supposée de la forme $J_e = h(C^* - C_e)$ où h est un paramètre phénoménologique.
- Il diffuse ensuite à l'intérieur de la couche SiO₂ vers le silicium (coefficient de diffusion D).
- Il réagit avec le silicium et augmente ainsi l'épaisseur de la couche SiO₂. La densité de courant correspondante est supposée de la forme $J_i = k C_i$ où k est un paramètre phénoménologique.



1/ Écrire l'équation pilote de la diffusion dans la couche SiO₂ (la dépendance spatiale n'est que selon la coordonnée x , on notera $C(x, t)$ la densité d'oxydant dans la couche SiO₂).

2/ On se place dans cette question en régime permanent.

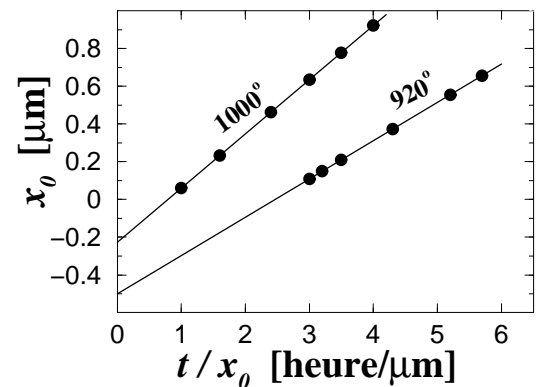
- (a) Indiquer l'allure du profil de densité $C(x)$ dans la couche oxydée et donner l'expression de la densité de courant J qui y règne (en fonction de D , C_e , C_i et x_0).
- (b) La conservation du flux se traduit par $J_e = J = J_i$ (on notera désormais J_0 leur valeur commune). Montrer que cela se traduit par un système de 2 équations permettant de déterminer C_e et C_i en fonction de C^* . La résolution (non demandée) de ce système fournit $C_i = C^* [1 + k/h + k x_0/D]^{-1}$. En déduire l'expression de J_0 en fonction de C^* , x_0 et des paramètres du problème.

3/ On se place dans cette question en régime quasi-permanent, où les résultats de la question précédente sont toujours valables bien que x_0 dépende désormais (faiblement) de t .

- (a) Soit ρ_0 la densité de SiO₂ dans la couche oxydée. Il est réaliste de considérer qu'elle est indépendante de t et de x_0 . On suppose que chaque molécule oxydante réagissant avec le silicium crée exactement une molécule de SiO₂. Exprimer alors J_0 en fonction de ρ_0 et x_0 (en cas de difficulté, utiliser l'analyse dimensionnelle).
- (b) En déduire que l'équation différentielle à laquelle obéit $x_0(t)$ est de la forme $\dot{x}_0 = D_0/(A + 2x_0)$ où l'on donnera les expressions de A et D_0 en fonction des paramètres du problème.
- (c) Écrire la solution de cette équation sous la forme d'une expression donnant t en fonction de x_0 (on prendra $x_0 = 0$ à $t = 0$).
- (d) Montrer qu'en dessous d'une certaine épaisseur seuil (dont vous donnerez l'ordre de grandeur) la croissance de la couche est linéaire en temps, alors qu'au dessus de ce seuil la croissance est diffusive. Tracer rapidement l'allure de $x_0(t)$.

4/ Des relevés expérimentaux d'oxydation du silicium sous une atmosphère d'oxygène (effectués à 920° et à 1000°) ont donné les informations reportées ci-contre^a.

- (a) Mesurer sur la figure la valeur des paramètres A et D_0 correspondants à la température de 1000° (utiliser les unités appropriées).
- (b) Quel est le temps nécessaire pour faire croître une couche de 2 μm de SiO₂ sous une atmosphère d'oxygène à 1000° ?



^aB.E. Deal et A.S. Grove, J. Appl. Phys. **36**, 3770 (1965).