

Centrale Physique et Chimie MP 2003 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Jérémie Mercier (ENS Lyon) et Stéphane Plat (École Centrale Paris); il a été relu par Alexandre Hérault (Professeur en CPGE), Christophe Lepage (Doctorant en mécanique des fluides), Jean-Julien Fleck (ENS Ulm) et Bénédicte Eléna (ENS Lyon).

Ce sujet se décompose en trois parties indépendantes, deux parties de chimie et une partie de physique.

- La première partie, classique, est consacrée à la chimie des solutions aqueuses. Le but du problème est de réaliser un dépôt de laiton (alliage de cuivre et de zinc) par voie électrochimique. On s'appuie sur le diagramme potentiel-pH du cuivre et du zinc pour déterminer les conditions favorables à ce dépôt. On est alors amené à opérer en présence d'ions cyanure pour faire intervenir le complexe $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$.
- La seconde partie fait appel aux notions d'électromagnétisme. Tout d'abord, on établit le champ engendré par un solénoïde magnétostatique, puis à l'aide d'approximations fournies par l'énoncé, on cherche les champs engendrés par un solénoïde parcouru par un courant sinusoïdal. Cette seconde sous-partie est très calculatoire. Enfin, un barreau conducteur est placé à l'intérieur de ce solénoïde. On étudie alors le comportement de cet ensemble, en mettant en évidence l'effet de peau et en effectuant le bilan énergétique de celui-ci. Cette dernière sous-partie est assez originale et demande une bonne dose de sens physique.
- La troisième partie traite de l'oxydation du silicium dans les puces électroniques, pour former des zones isolantes. Après avoir construit un diagramme d'Ellingham, on étudie la diffusion de l'eau vers le silicium à travers une couche de silice en cours de formation, pour en déduire la cinétique de formation de cette couche isolante. Les notions de base de la diffusion (loi de Fick, etc.) doivent être bien maîtrisées pour conduire les calculs.

INDICATIONS

Partie I

- I.A.3 Il n'est pas nécessaire de calculer précisément l'équation de la droite.
- I.A.4.a Faire une lecture graphique directe.
- I.A.4.b Déterminer les réactions possibles.
- I.B.1.a Faire un schéma clair, en indiquant le sens de déplacement des électrons.
- I.B.3 Déterminer le potentiel à partir duquel est oxydé chaque ion métallique en calculant la différence de potentiel entre l'espèce oxydée et l'espèce réduite.
- I.C.1.b Attention à la stoechiométrie de la dissolution.
- I.C.3.a Pour déterminer $E_{\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}/\text{Cu}_{(s)}}^\circ$, partir de l'expression de $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}}$ puis tenir compte de la nouvelle concentration des ions Cu^+ et écrire l'égalité de $E_{\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}/\text{Cu}_{(s)}}$ et $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}}$.
- I.C.3.a Exprimer $[\text{Cu}^+]$ à l'aide de la constante de formation de $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2+}$.

Partie II

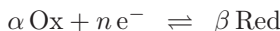
- II.A.3 Utiliser le théorème d'Ampère, en prenant pour contour un rectangle de largeur r dont l'un des côtés est l'axe (Oz).
- II.B.2 Garder des formes compactes pour les équations différentielles ; cela simplifiera les calculs ultérieurs.
- II.B.3.b Se placer dans le cas particulier du régime stationnaire. Pour établir la continuité, utiliser les relations de passage à la traversée d'une surface chargée.
- II.C.3 De même qu'à la question II.B.2, garder des formes compactes.
- II.C.4.b Interpréter le graphique à l'aide de la question II.C.1. Considérer que $E(r)$ et sa dérivée sont nuls en dehors de l'épaisseur de peau.
- II.C.5.b Assimiler les courants volumiques à des courants surfaciques.
- II.C.5.c Utiliser les résultats de la question II.C.4.b.
- II.C.6.c Utiliser à nouveau les résultats de la question II.C.4.b.
- II.C.6.f Faire attention aux signes : il faut calculer le flux moyen entrant.

Partie III

- III.B.2.a Pour une mole de $\text{SiO}_{2(s)}$ formée, il faut deux moles de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$.
- III.B.2.b Ne pas oublier que $P_{\text{H}_2\text{O}}$ est une fonction affine de x .

I. CODÉPÔT ÉLECTROCHIMIQUE CUIVRE-ZINC

I.A.1.a La loi de Nernst relative à un couple rédox, noté Ox/Red, qui a pour demi-équation électronique



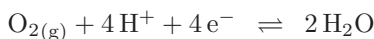
est

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{n \mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta} \right)$$

où a_{Ox} et a_{Red} sont respectivement les activités de l'oxydant et du réducteur.

I.A.1.b Calculons les potentiels d'électrode à $\text{pH} = 0$ imposés par les couples $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$. Pour cela, on suit les conventions imposées par l'énoncé, à savoir $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,06 \text{ V/pH}$ et $P_{\text{O}_{2(\text{g})}} = 1 \text{ bar}$.

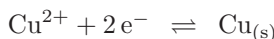
- Pour le couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$:



$$E_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4 P_{\text{O}_{2(\text{g})}}}{P^\circ} \right) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

| P° est la pression de référence qui vaut 1 bar.

- Pour le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$:



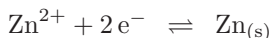
$$\begin{aligned} \text{d'où} \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}} &= E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^\circ} \right) \\ &= 0,34 + \frac{0,06}{2} \log (10^{-2}) = 0,34 - 0,06 \end{aligned}$$

Ainsi, à tout pH,

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}} = 0,28 \text{ V}$$

| C° est la concentration de référence, égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, elle permet à l'argument du logarithme d'être sans dimension.

- Pour le couple $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$:



$$\begin{aligned} \text{d'où} \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}} &= E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^\circ} \right) \\ &= -0,76 + \frac{0,06}{2} \log (10^{-2}) = -0,76 - 0,06 \end{aligned}$$

Ainsi, à tout pH,

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}} = -0,82 \text{ V}$$

I.A.2 Pour placer les espèces chimiques dans le diagramme potentiel-pH, il faut tout d'abord déterminer leur degré d'oxydation.

L'élément cuivre présent dans les différentes espèces est au degré d'oxydation :

- (+II) dans les espèces Cu^{2+} et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$;
- (+I) dans l'espèce $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$;
- (0) dans l'espèce Cu .

L'élément zinc présent dans les différentes espèces est au degré d'oxydation :

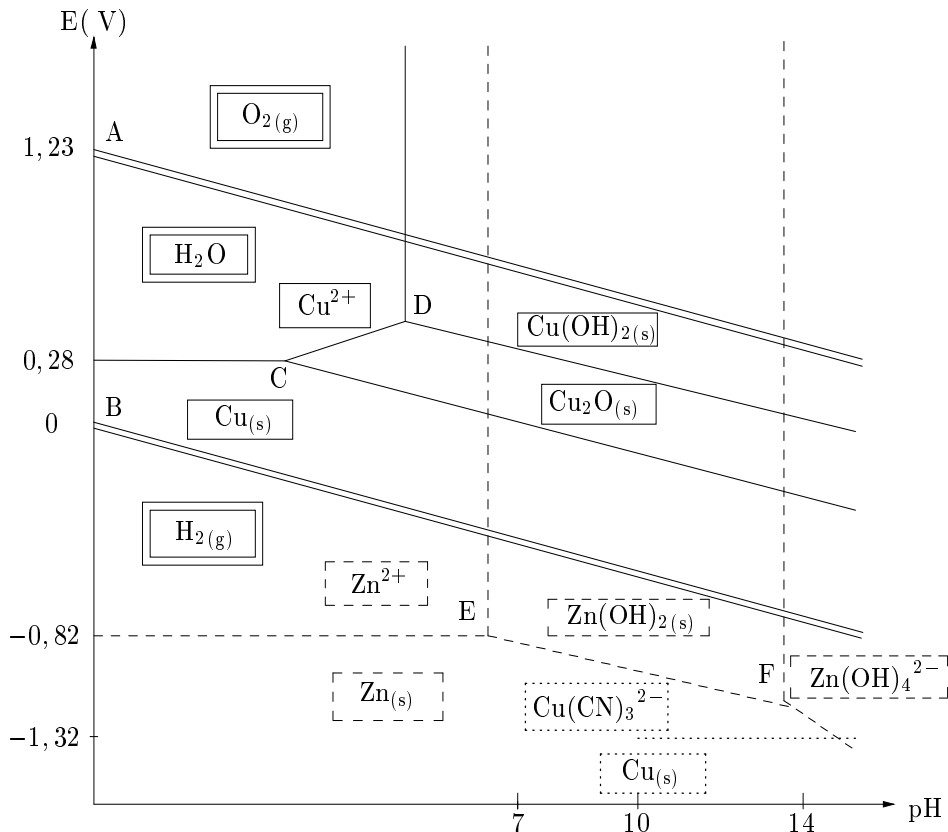
- (+II) dans les espèces Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$;
- (0) dans l'espèce $\text{Zn}_{(\text{s})}$.

D'après la question précédente, la courbe délimitant les domaines de prédominance de $\text{O}_{2(\text{g})}$ et H_2O est $E_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$.

Pour le couple $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})}$

$$\text{d'où } E_{\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_{2(\text{g})}}} \right) = -0,06 \text{ pH}$$

On place alors les différentes espèces sur le diagramme, des plus oxydées aux plus réduites de haut en bas, et des plus acides aux plus basiques de gauche à droite .



| Les questions concernant le cuivre complexé sont dans la suite du problème.