

DS 7 (4 heures)
Électrochimie, Optique

La calculatrice est **autorisée**

La plus grande importance sera apportée au soin de la copie ainsi qu'à la clarté des raisonnements. Toute réponse, même qualitative, se doit d'être justifiée. Les affirmations, même justes, mais non justifiées ne seront pas prises en compte. Les résultats doivent être **encadrés**.

En cas de non respect de ces consignes, un malus sera attribué à la copie comme indiqué dans les tableaux suivants qui stipulent les critères et les effets sur la note le cas échéant :

Critère	Indicateur
Lisibilité de l'écriture	L'écriture ne ralentit pas la lecture.
Respect de la langue	La copie ne comporte pas de fautes d'orthographe ni de grammaire.
Clarté de l'expression	La pensée du candidat est compréhensible à la première lecture.
Propreté de la copie	La copie comporte peu de ratures, réalisées avec soin et les parties qui ne doivent pas être prises en compte par le correcteur sont clairement et proprement barrees.
Identification des questions et pagination	Les différentes parties du sujet sont bien identifiées et les réponses sont numérotées avec le numéro de la question. La pagination est correctement effectuée.
Mise en évidence des résultats	Les résultats littéraux et numériques sont clairement mis en évidence.

Nombre de critères non respectés	Palier de Malus	Effet sur la note
0	0	aucun
1–2	1	–3.3%
3–4	2	–6.7%
5–6	3	–10%

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Exercice 1 : Étude d'un alliage

L'aluminium tient une place de choix dans la fabrication des pièces métalliques des avions en particulier sous forme d'alliage. Dans les avions récents comme l'A380, les alliages d'aluminium représentent 75% de la masse de l'avion vide. La sensibilité de ces alliages à la corrosion justifie le nombre élevé d'études récentes dans les laboratoires de recherche, publics et privés. Ce problème s'intéresse à l'alliage «2024» aluminium-cuivre utilisé dans la fabrication des avions.

I – Structure

L'alliage 2024 contient essentiellement de l'aluminium et du cuivre à hauteur d'environ 4%. La structure microscopique d'un tel alliage n'est pas homogène. L'alliage présente une phase majoritaire dite α , dans laquelle les atomes de cuivre sont dispersés au sein d'une matrice d'aluminium. Entre les grains de phase α , on trouve une seconde phase dite β comme le montre la FIGURE 1.

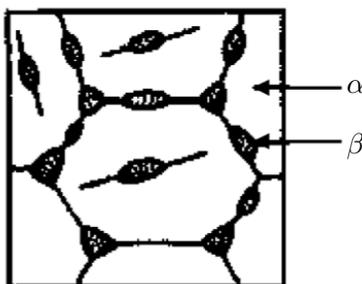


FIGURE 1 – Structure microscopique d'un alliage 2024

I.A Étude de la phase α

Q.1 À partir des documents de l'Annexe A et des données numériques figurant en Annexe B, préciser à quel type d'alliage appartient le plus probablement la phase α . Les étapes du raisonnement ainsi que les calculs permettant d'aboutir à une conclusion seront clairement explicités.

I.B Étude de la phase β

La structure cristallographique de la phase β dépend des conditions d'obtention de l'alliage. La maille donnée FIGURE 2 a pu être mise en évidence.

Q.2 Déterminer la formule chimique de cette phase β .

Q.3 Quelle est la coordinence d'un atome de cuivre dans cette structure ?

Q.4 Déterminer la masse volumique de la phase β . La comparer à celle de l'aluminium pur qui vaut $2,7 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

II – Analyse chimique de l'alliage

La composition chimique de l'alliage aluminium-cuivre peut être déterminée par titrage selon le protocole suivant.

II.A Première phase : Séparation du cuivre et de l'aluminium

Après avoir réduit l'alliage à l'état de poudre, une masse $m = 1,0 \text{ g}$ est introduite dans un ballon de 250 mL. On verse alors sur l'alliage 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+, HO^-) à environ $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quand le dégagement gazeux de dihydrogène tend à diminuer, le contenu

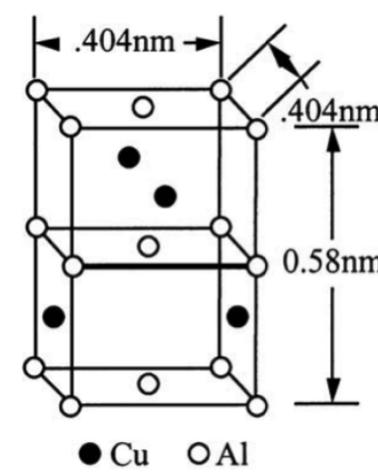


FIGURE 2 – Structure cristallographique de la phase β

du ballon est porté à ébullition pendant 15 minutes. Après refroidissement, le contenu du ballon est filtré. Les particules solides restées sur le filtre sont rincées, puis placées dans un béccher de 200 mL.

Q.5 Pourquoi utilise-t-on l'alliage sous forme de poudre ?

Les diagrammes potentiel-pH des éléments aluminium et cuivre ont été tracés pour une concentration en espèces dissoutes égale à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sur chaque frontière (FIGURES 3 et 4). Les frontières associées aux couples de l'eau ont été ajoutées en traits plus fins.

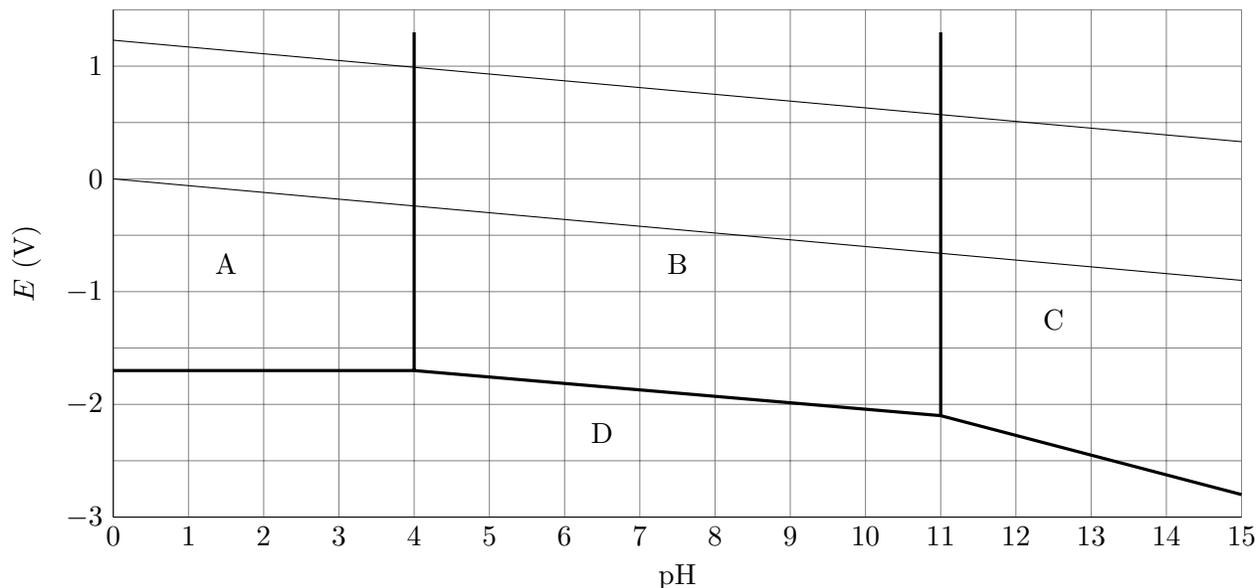


FIGURE 3 – Diagrammes potentiel-pH superposés de l'aluminium et de l'eau

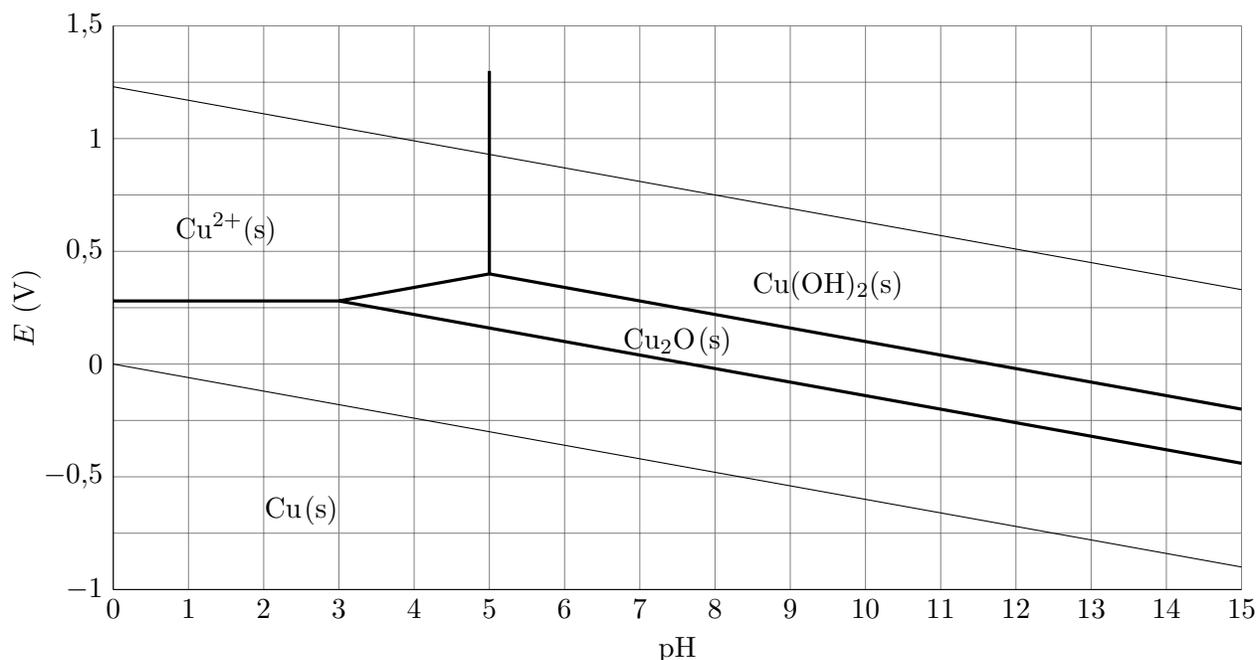


FIGURE 4 – Diagrammes potentiel-pH superposés du cuivre et de l'eau

Q.6 Attribuer un domaine à chacune des espèces suivantes : Al(s), AlO₂⁻(aq), Al³⁺(aq) et Al(OH)₃(s).

- Q.7** Retrouver le pH d'apparition du solide $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ dans une solution contenant les ions $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ à la concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Q.8** Déterminer la valeur théorique de la pente de la frontière séparant les domaines de stabilité des espèces $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$.
- Q.9** Au moyen des deux diagrammes potentiel-pH, justifier l'utilisation du traitement par la soude pour séparer les éléments aluminium et cuivre. Écrire l'équation de la (ou des) réaction(s) qui ont lieu au cours de cette phase.
- Q.10** Pourquoi est-il judicieux de travailler en milieu très basique plutôt que neutre ?
- Q.11** Quel peut être l'intérêt de porter le mélange à ébullition quand le dégagement gazeux faiblit ?

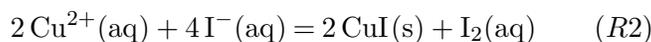
II.B Deuxième phase : Dissolution du cuivre

Le cuivre solide récupéré à l'issue de la première phase est totalement dissout au moyen de 10 mL d'une solution d'acide nitrique concentrée ($\text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$). Un dégagement gazeux de monoxyde d'azote NO est observé.

- Q.12** Écrire l'équation (R1) de la réaction de dissolution du cuivre $\text{Cu}(\text{s})$ en présence d'acide nitrique.

II.C Troisième phase : Dosage du cuivre dans l'alliage

Après addition d'une quantité excédentaire d'iodure de potassium (K^+, I^-), la solution prend une coloration brune attribuable à la formation de diiode I_2 . Ce dernier est ensuite dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à $C = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence est détectée pour un volume versé $V = 12,5 \text{ mL}$. Les équations des réactions supposées totales qui ont lieu pendant cette phase sont :



- Q.13** Justifier, par un calcul, le caractère total de la réaction (R3).
- Q.14** Dédurre des résultats du dosage le pourcentage massique de cuivre dans l'alliage dosé.
- Q.15** Serait-il utile de répéter une nouvelle fois ce dosage ? Si oui, pourquoi ?

III – Modélisation de la corrosion

L'hétérogénéité de l'alliage 2024 entraîne l'existence de contacts entre des zones riches en aluminium et des zones riches en cuivre. Ceci peut conduire à une corrosion localisée susceptible de créer des micro-cavités au sein de la structure métallique de l'avion. Pour étudier ce phénomène, des chercheurs ont élaboré un matériau modèle, représenté dans la FIGURE 5, formé de deux cylindres concentriques l'un en aluminium et l'autre en cuivre.

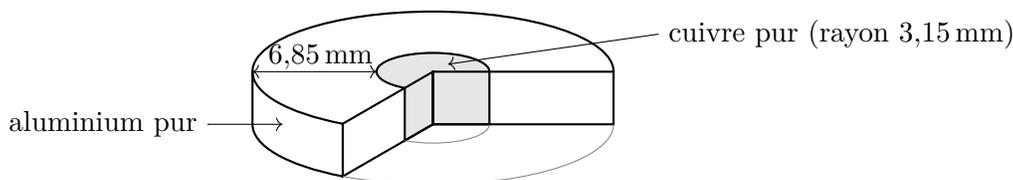


FIGURE 5 – Coupe du matériau binaire cuivre-aluminium.

Après 24 heures d'immersion dans une solution aqueuse adaptée, ce matériau fait apparaître une micro-crevasse, signe d'une dissolution locale de métal, et un dépôt de cuivre à la surface de l'aluminium (voir FIGURE 6).

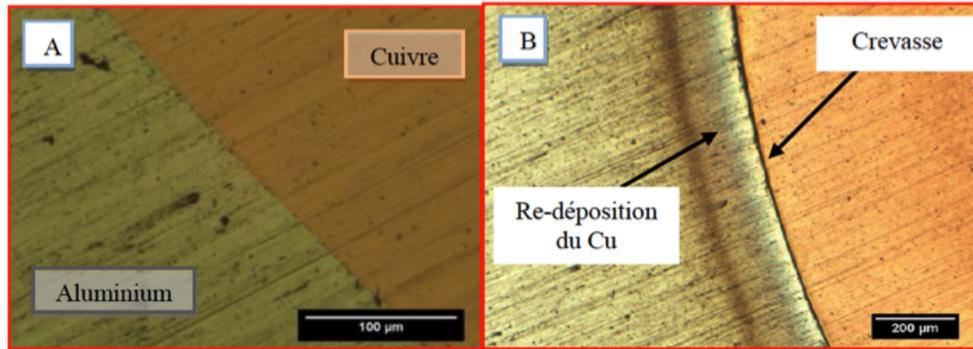


FIGURE 6 – État du matériau avant (A) et après (B) immersion pendant 24 h

L'objectif de cette sous-partie est de rendre compte d'un mécanisme probable pour ce phénomène. Le mécanisme proposé par les chercheurs a été schématisé dans la FIGURE 7.

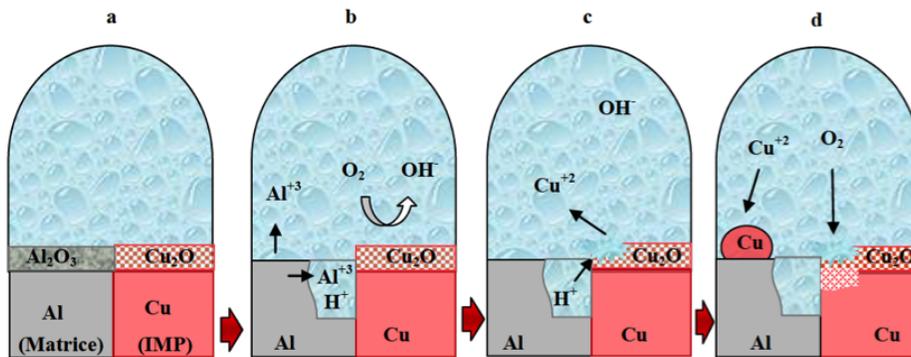
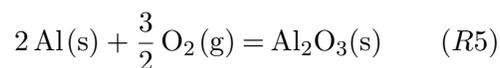


FIGURE 7 – Mécanisme de corrosion localisée de l'aluminium.

III.A État de surface des métaux

L'aluminium est susceptible de réagir avec le dioxygène de l'air selon la réaction d'équation (R5) :



L'aluminium solide Al(s) et l'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ sont non miscibles et forment des phases condensées pures.

Q.16 À partir des données numériques figurant à la fin de l'énoncé, déterminer les valeurs, à 298 K, des grandeurs thermodynamiques standard associées à l'équation de réaction (R5) : enthalpie standard de réaction, entropie standard de réaction et enthalpie libre standard de réaction. Associer un commentaire physique au signe de chacune de ces trois grandeurs.

Q.17 Montrer que la réaction (R5) se produit spontanément dans l'air ambiant. Conclure quant à l'état de la surface de l'aluminium.

Q.18 La température et la pression ont-elles un effet sur l'avancement de cette transformation ? Si oui, indiquer et justifier l'effet attendu.

On admet par analogie que la surface du cuivre est recouverte d'une couche d'oxyde de cuivre(I), Cu_2O .

III.B Corrosion galvanique

Les courbes courant-potentiel limitées aux portions mettant en jeu les espèces présentes dans le milieu (Cu(s) , Al(s) , $\text{H}_2\text{O(l)}$ et $\text{O}_2(\text{aq})$) ont été représentées FIGURE 8.

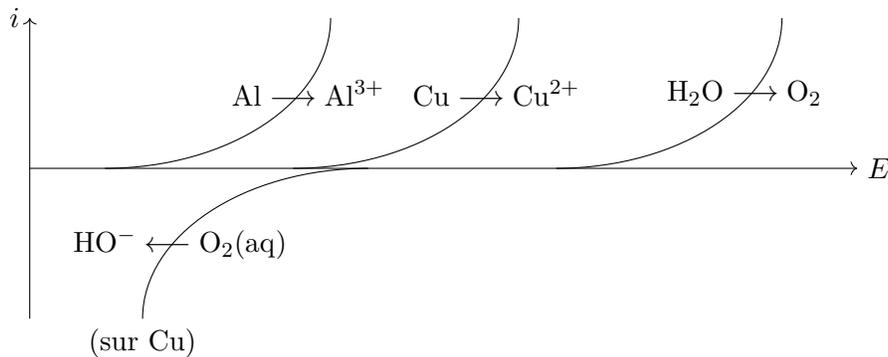


FIGURE 8 – Courbes courant-potentiel

Q.19 Ces courbes permettent-elles de justifier la corrosion de l'aluminium ? Si oui, identifier le métal jouant le rôle d'anode et celui jouant le rôle de cathode.

III.C Dissolution de l'oxyde de cuivre(I)

On admet que la formation d'ions Al^{3+} dans la crevasse entraîne une acidification locale du milieu. Par ailleurs, le caractère confiné de la zone empêche toute modération de l'acidification par la migration de bases issues de l'extérieur de la cavité.

Q.20 Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction mettant en jeu les couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}$ et $\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}$.

Q.21 En déduire que l'acidification locale du milieu rend favorable la formation des ions Cu^{2+} .

III.D Redéposition du cuivre

Q.22 Les portions de courbes courant-potentiel associées aux espèces présentes sont reproduites FIGURE 9. Justifier le dépôt de cuivre à la surface de l'aluminium.

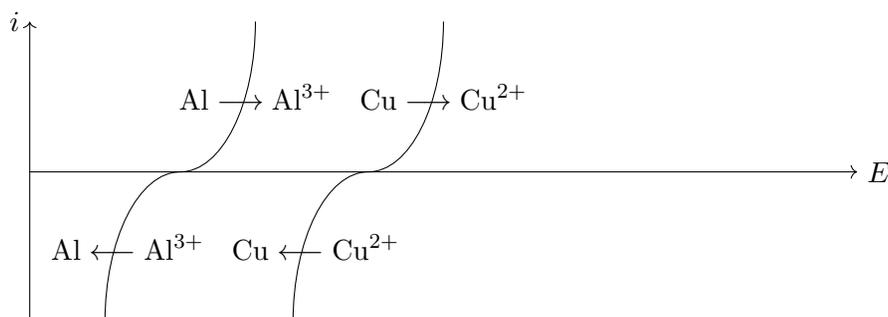


FIGURE 9 – Courbes courant-potentiel

III.E Protection contre la corrosion

La couche d'alumine Al_2O_3 constitue une barrière naturelle contre la corrosion mais il est d'usage d'augmenter son épaisseur au moyen d'une électrolyse pour en améliorer l'efficacité. La FIGURE 10 reproduit la courbe courant surfacique (I_S) – potentiel (E) acquise avec une électrode de travail en aluminium plongeant dans une solution conductrice.

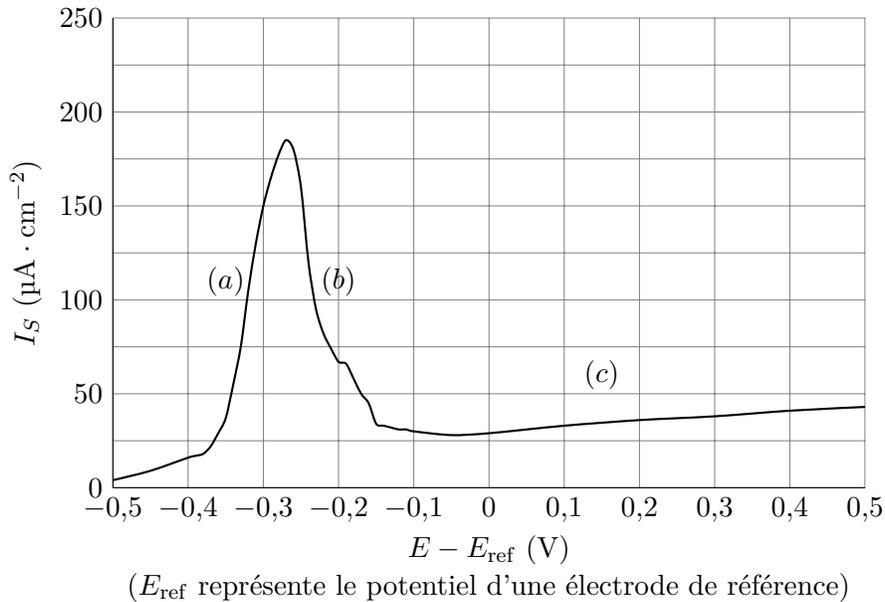


FIGURE 10 – Courbes courant-potential avec une électrode de travail en aluminium

- Q.23** Expliquer ce qui se produit à la surface de l'aluminium lors des phases (a) et (b). Proposer une explication au fait que l'intensité reste très faible lors de la phase (c).
- Q.24** Lors de l'électrolyse, à quelle borne d'un générateur continu faut-il brancher la pièce en aluminium afin d'augmenter le dépôt d'alumine Al_2O_3 ? Justifier au moyen d'un schéma électrique.
- Q.25** En fixant le potentiel de l'électrode d'aluminium à $-0,25\text{ V}$ par rapport à l'électrode de référence, déterminer l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche d'alumine obtenue au bout d'une heure de fonctionnement.

Exercice 2 : Interféromètre de Michelson et applications

I – Généralités sur les interféromètres

- Q.1** Préciser pour quel type de source et d'interféromètre il peut y avoir localisation des franges en lumière monochromatique.
- Q.2** Donner un exemple de dispositif à division du front d'onde. Donner un exemple de dispositif à division d'amplitude.
- Q.3** Qu'appelle-t-on longueur de cohérence? Quel est son rôle dans les conditions d'observation des franges d'interférences?
- Q.4** Comment peut-on sélectionner une raie quasi-monochromatique d'une source polychromatique?

On étudie à présent un interféromètre de Michelson. Il est constitué d'une lame semi-réfléchissante, non-absorbante, appelée séparatrice S_p dont les facteurs de transmission et de réflexion sont supposé égaux, et de deux miroirs plans M_1 et M_2 . La lame S_p est inclinée à 45° par rapport aux normales à M_1 et M_2 . L'interféromètre est plongé dans l'air dont l'indice est pris égal à 1. Dans tout le problème, on ne tiendra pas compte d'éventuels changements de phase par réflexion.

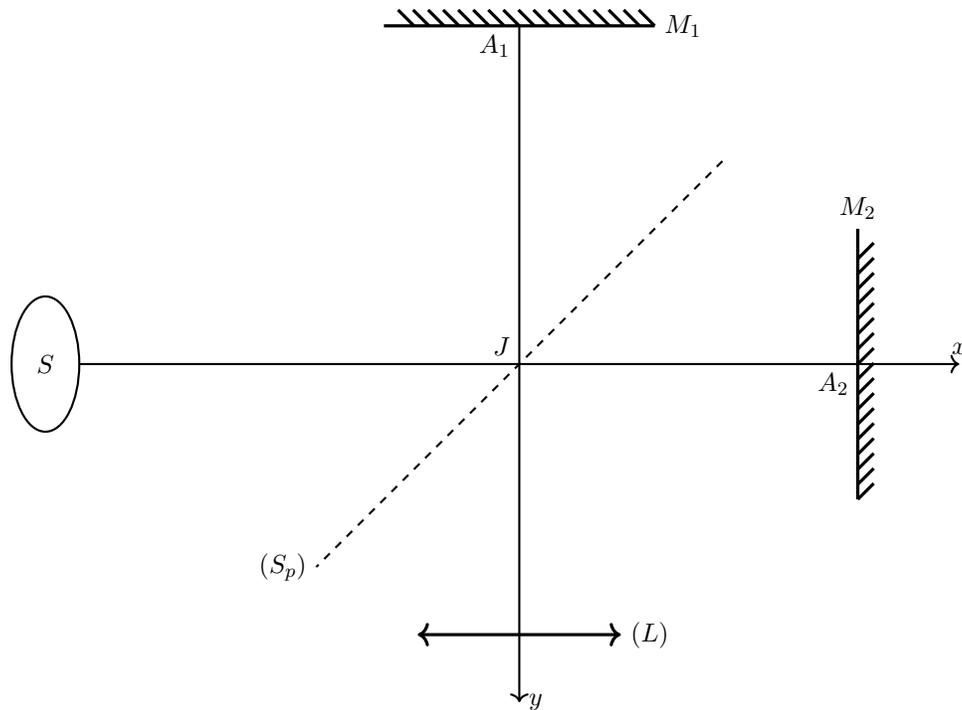


FIGURE 11 – Schéma simplifié d'un interféromètre de Michelson

Q.5 Expliquer pourquoi il est nécessaire d'utiliser une lame compensatrice C , positionnée parallèlement à la lame séparatrice S_p .

Dans la suite, on assimilera la séparatrice et la compensatrice à une lame séparatrice parfaite infiniment fine comme indiqué sur la FIGURE 11. On utilise comme source étendue S une lampe spectrale de symétrie de révolution autour de l'axe (Jx) .

II – Interféromètre de Michelson utilisé en lame d'air

Dans cette configuration, les miroirs M_1 et M_2 sont perpendiculaires l'un à l'autre. L'interféromètre a été réglé de sorte que les deux bras de l'interféromètre aient des longueurs égales ($JA_1 = JA_2$). L'observation se fait en lumière monochromatique dans cette partie.

Q.6 Quel est le lieu de localisation des interférences lorsque la source S est étendue? On utilise une lentille convergente (L) de focale $f' = 1$ m. Comment doit-on placer la lentille et l'écran d'observation? Qu'observe-t-on alors sur l'écran?

On translate alors M_2 normalement à son plan de $e = 1,1$ mm dans la direction des x positifs. On considère un rayon incident (issu d'un point source quelconque de la source étendue), avec un angle d'incidence i .

Q.7 Montrer à l'aide d'un schéma que le phénomène d'interférences observé est analogue à celui d'une lame d'air à faces parallèles. Faire un tracé des deux rayons lumineux émergents de l'interféromètre associés à ce rayon incident. Quelle est la position X du point M de l'écran où ces rayons interfèrent après passage dans la lentille?

Q.8 Exprimer la différence de marche en ce point M en fonction de l'inclinaison i des rayons émergents de l'interféromètre par rapport à l'axe (A_1, y) . En déduire l'intensité lumineuse (ou éclaircissement) sur l'écran ainsi que l'ordre d'interférence p au point M associé à l'angle d'incidence i . En quel point de l'écran cet ordre p est-il maximal?

Dans toute la suite, on se contentera d'une analyse limitée à l'ordre 2 inclus en i (angle d'incidence) car on suppose $i \ll 1$.

- Q.9** Avec une raie de longueur d'onde $\lambda_0 = 546,1 \text{ nm}$ dans le vide et toujours avec $e = 1,1 \text{ mm}$, déterminer la valeur de l'ordre d'interférence du premier anneau brillant, puis le rayon de cet anneau. Déterminer de même les rayons des deuxième et troisième anneaux brillants. Que constate-t-on ?
- Q.10** On place sur le bras JA_1 et parallèlement au miroir M_1 une lame transparente à faces parallèles d'épaisseur $e_0 = 9,5 \mu\text{m}$ et d'indice $n = 1,5117$. Calculer la variation, due à l'introduction de cette lame, de l'ordre d'interférence au centre.

Dans toute la suite, on enlève cette lame à faces parallèles.

III – Interféromètre de Michelson utilisé en coin d'air

À partir d'une situation où les deux bras sont égaux $JA_1 = JA_2$, on fait tourner le miroir M_2 d'un angle α très faible autour d'un axe passant par A_2 et perpendiculaire au plan passant par J , A_1 et A_2 .

- Q.11** Montrer à l'aide d'un schéma que le dispositif est équivalent à un coin d'air d'angle α .
- Q.12** Comment peut-on éclairer le coin d'air en incidence quasi-normale ? Quel est le lieu de localisation des interférences lorsque la source S est étendue ?

Pour observer une image nette et agrandie des interférences sur un écran, on utilise une lentille convergente L_0 de distance focale 20 cm (cette lentille remplace la lentille L) et un écran. La lentille est placée à $0,25 \text{ m}$ du miroir M_1 , son axe optique correspond à l'axe (Jy). On rappelle qu'en un point M situé à une distance x de l'axe du coin d'air, la différence de marche entre deux rayons parcourant les deux bras de l'interféromètre est donnée par $\delta(M) \simeq 2\alpha x$.

- Q.13** Préciser la position de l'écran d'observation et calculer le grandissement.
- Q.14** Caractériser le système de franges et donner l'expression de l'interfrange i observé sur l'écran.
AN : $i = 3,75 \text{ mm}$ et $\lambda = 546,1 \text{ nm}$. Déterminer la valeur de α .
- Q.15** On éclaire le coin d'air en lumière blanche : qu'observe-t-on au centre de la figure d'interférence ? Expliquer pourquoi, si l'angle α augmente, la région du coin d'air où l'observation des franges en lumière blanche est observable devient plus étroite.

IV – Application 1 : détermination des longueurs d'onde d'un doublet

L'interféromètre est utilisé dans les mêmes conditions que dans la partie précédente (coin d'air). On remplace la source primaire par une lampe à vapeur de sodium dont on suppose que le spectre d'émission ne contient que deux raies intenses, de couleur jaune et de longueurs d'onde $\lambda_1 = 589,0 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = \lambda_1 + \Delta\lambda$ avec $0 < \Delta\lambda \ll \lambda_1$. On observe alors des franges très contrastées de même forme que celles obtenues dans la partie précédente.

- Q.16** Compte tenu de l'approximation $\Delta\lambda \ll \lambda_1$, montrer que l'intensité lumineuse en un point M à la surface des miroirs est donnée par l'expression :

$$I(M) = 4I_0 \left[1 + \cos \left(\frac{\pi \Delta\lambda}{\lambda_m^2} \delta(M) \right) \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda_m} \delta(M) \right) \right] \quad \text{avec} \quad \lambda_m = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$$

- Q.17** On translate M_2 d'une distance d et on constate que les franges disparaissent une première fois lorsque $d = 0,15 \text{ mm}$. En déduire $\Delta\lambda$ et λ_2 .

V – Application 2 : détermination de la largeur spectrale d'une raie

L'interféromètre, toujours utilisé en coin d'air, est éclairé par une lampe à vapeur de Cadmium dont la raie principale ($\lambda_0 = 643,8 \text{ nm}$) n'est pas rigoureusement monochromatique.

Q.18 Quelle est la couleur de la raie principale du cadmium ?

Q.19 Michelson avait trouvé pour la raie rouge du cadmium une longueur de cohérence $L_c = 30 \text{ cm}$. Calculer la largeur spectrale $\Delta\nu$ pour la raie rouge du cadmium et en déduire la durée τ du train d'onde.

On se propose de calculer l'intensité lumineuse due à cette raie en supposant qu'elle est composée d'une infinité de vibrations monochromatiques dont les fréquences sont comprises entre $(\nu_0 - \Delta\nu/2)$ et $(\nu_0 + \Delta\nu/2)$, où ν_0 est la fréquence centrale de la raie correspondant à la longueur d'onde λ_0 , et où $\Delta\nu \ll \nu_0$. On suppose qu'en l'absence d'interférences, les vibrations dont la fréquence est comprise entre ν et $\nu + d\nu$ produiraient à l'écran une intensité de la forme : $J_0 d\nu$.

Q.20 a) Justifier que l'on puisse écrire l'intensité sur l'écran comme :

$$I(M) = \int_{\nu_0 - \Delta\nu/2}^{\nu_0 + \Delta\nu/2} 2J_0 \left[1 + \cos\left(\frac{2\pi\nu}{c}\delta(M)\right) \right] d\nu$$

- b) Déterminer alors l'expression de l'intensité à l'écran en faisant apparaître un facteur de contraste $C(M)$ à exprimer en fonction de la différence de marche $\delta(M)$ au point M , de $\Delta\nu$ et de la célérité de la lumière c . On pourra faire intervenir la fonction sinus cardinal définie par $\text{sin}_c(x) = \frac{\sin(x)}{x}$.
- c) Pour quelle valeur de δ obtient-on le premier brouillage de la figure d'interférence ?

• • • **FIN** • • •

Annexe du DS 7

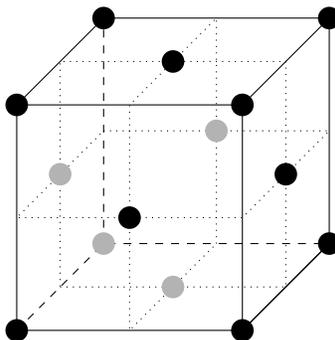
Annexe A – Les alliages

Extrait de Wikipedia

Un alliage est la combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. Dans un alliage, l'élément métallique majoritaire, c'est-à-dire constituant la plus importante partie du mélange, est appelé *métal de base*. Les éléments ajoutés volontairement sont appelés *éléments d'alliage*. L'aluminium est l'élément de base de l'alliage 2024. Le cuivre est l'élément d'alliage.

Réseau cubique à faces centrées

L'aluminium pur cristallise selon un réseau compact cubique à faces centrées dont une vue éclatée est reproduite ci-dessous.



Extrait de Principes de chimie, Atkins, Jones & Laverman, Ed. De Boeck, 2014

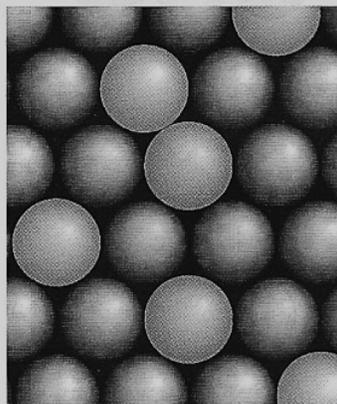


FIGURE 7.5 Dans un alliage par substitution, les positions de certains des atomes de l'un des métaux sont prises par des atomes d'un autre métal. Les deux éléments doivent avoir des rayons similaires.

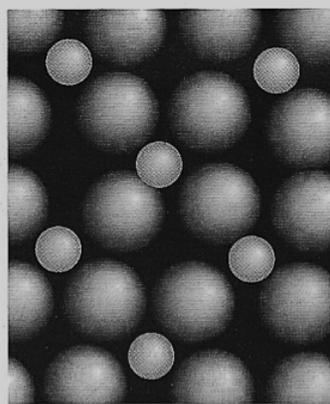


FIGURE 7.6 Dans un alliage interstitiel, les atomes de l'un des métaux se placent dans les trous entre les atomes d'un autre métal. Les deux éléments doivent avoir des rayons très différents.

Annexe B – Valeurs numériques

Toutes les valeurs sont données à 298 K.

Constantes

Constante d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Faraday $\mathcal{F} = 96,5 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

Propriétés physico-chimiques

	O	Al	Cu
Numéro atomique	8	13	29
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	16,0	27,0	63,5
Rayon métallique (pm)	–	143	128

Densité de l'alumine Al_2O_3 : $d = 4$.

Potentiels standard d'oxydoréduction

Couple	Al^{3+}/Al	$\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$	Fe^{2+}/Fe	Cu^{2+}/Cu	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	I_2/I^-	$\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$
E° (V)	–1,66	0,00	–0,44	0,34	0,080	0,62	0,96	1,23

Produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium(III)



Produit ionique de l'eau



Données thermodynamiques

	Al(s)	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0	–1700	0
Entropie molaire standard S_m° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	27	51	205