

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 : Les aciers inoxydables et la corrosion

Ce problème s'articule autour du rôle du chrome dans la corrosion intergranulaire et se divise en deux parties. La partie I, composée de trois sous-parties indépendantes, propose l'étude du processus de corrosion intergranulaire. La partie II porte sur l'étude thermodynamique de la formation des carbures de chrome.

Toutes les données nécessaires se trouvent au début de chaque partie. Tous les gaz seront considérés comme parfaits, les solutions idéales et les solides idéaux.

L'acier inoxydable est un alliage majoritairement composé de fer, de moins de 1,2% (en masse) de carbone et contenant également au moins 10,5% (en masse) de chrome nécessaire pour garantir la formation d'une couche passive résistante à la corrosion. En effet, au contact du dioxygène, une couche d'oxyde de chrome va se créer à la surface du matériau. Cette couche protège alors l'acier et a la particularité de pouvoir s'auto-régénérer.

Bien que les aciers inoxydables résistent bien à la corrosion généralisée, voire à la corrosion par piqûres, ils peuvent effectivement présenter une forte sensibilité à une attaque localisée le long des joints de grains dans certains milieux : ce type d'attaque est appelé corrosion intergranulaire. Diverses causes peuvent être à l'origine de cette attaque mais le cas le plus fréquemment rencontré est dû à l'état sensibilisé de l'acier : cet état est caractérisé par la formation, contrôlée par la diffusion, de composés riches en chrome, ce qui entraîne un appauvrissement en cet élément dans la matrice située de part et d'autre du joint de grain. Toutefois, un tel état ne provoque pas nécessairement une attaque : suivant le milieu en contact avec l'acier inoxydable, il y a ou non corrosion intergranulaire. Cela illustre bien que la sensibilité à ce type de corrosion est impérativement à associer à un couple matériau-milieu.

I – Corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable

Données (à 298 K) :

- on prendra $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(x) \simeq 0,06 \log(x)$
- potentiels standards par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) :

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} \quad E^\circ(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$$

- nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- constante des gaz parfait : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
- masse volumique de l'acier $\rho_a = 8,0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- rayons atomiques : $R(\text{Ti}) = 145 \text{ pm}$, $R(\text{C}) = 77 \text{ pm}$
- masse molaires atomiques : $M(\text{Ti}) = 47,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{Fe}) = 55,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Dans un souci de simplification et de modélisation, l'acier inoxydable étudié ici sera uniquement composé de fer Fe, de carbone C et de chrome Cr avec une teneur massique en chrome égale à 16,1%.

I.A Corrosion généralisée et acier inoxydable

La FIGURE 1 présente un diagramme simplifié potentiel – pH du chrome à 298 K. La concentration des espèces dissoutes étant de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce dernier fait intervenir 6 espèces :



Q.1 Indiquer pour chacun des domaines (A, B, C, D, E, F) du diagramme l'espèce chimique correspondante.

Q.2 Sur ce diagramme ont été portées deux droites en pointillés délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Rappeler les équations de ces deux droites en utilisant les conventions habituelles.

Q.3 Discuter du comportement du chrome métallique dans une eau désaérée et dans une eau aérée.

Une couche de passivation dite native se forme toujours à la surface d'un acier inoxydable. Lorsque celui-ci est en présence d'une solution dont la valeur du pH est égale à 6, l'acier inoxydable résiste toujours très bien à l'oxydation.

Q.4 Quel oxyde de chrome est responsable de la passivation ? Quelle est la conséquence pour l'acier inoxydable étudié ?

Pour étudier le comportement de cet acier, on plonge un échantillon de matériau dans une solution aqueuse acide et on fait varier lentement le potentiel tout en mesurant l'intensité du courant électrique issue des réactions électrochimiques qui se produisent. On obtient le tracé de la courbe intensité-potentiel $j_a = f(E)$ (voir FIGURE 2) sur laquelle 3 zones se distinguent nettement : une zone de corrosion, une zone de passivation et une zone dite transpassive.

Q.5 Faire un schéma du dispositif expérimental permettant de réaliser le tracé de la FIGURE 2. On précisera notamment le rôle de chacune des électrodes utilisées.

Q.6 Pour quelle(s) valeur(s) de potentiel cet acier est-il passivé ? Ecrire la demi-équation électronique correspondante à la formation de la couche de passivation.

Q.7 Dans la zone transpassive, la couche de passivation commence à se dissoudre et un dégagement gazeux peut également être observé. Interpréter ces faits expérimentaux.

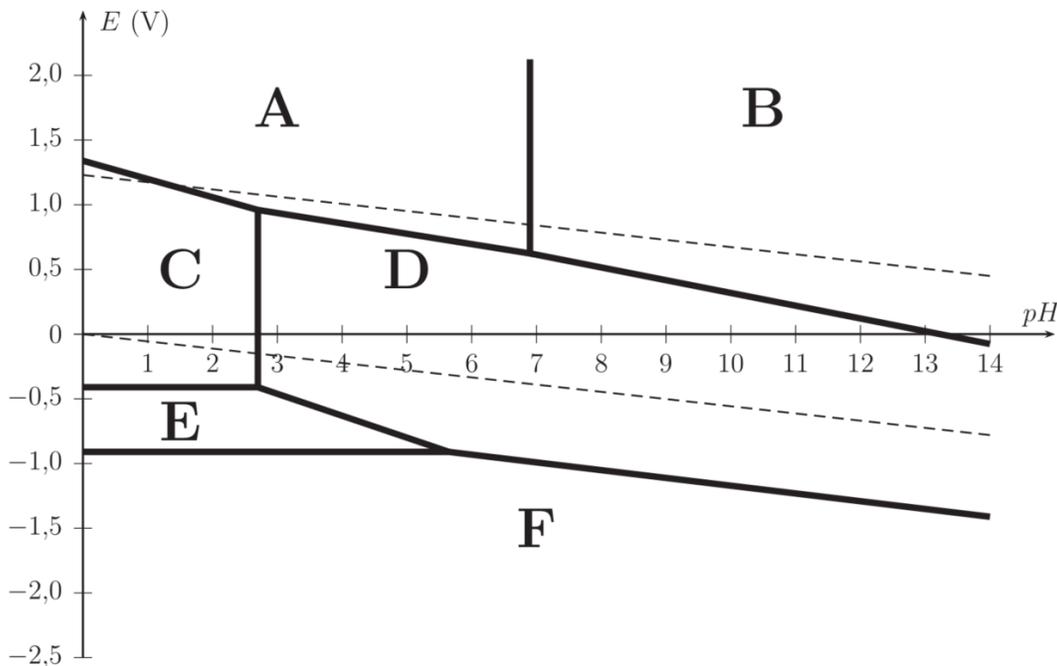


FIGURE 1 – Diagramme simplifié potentiel - pH du chrome.

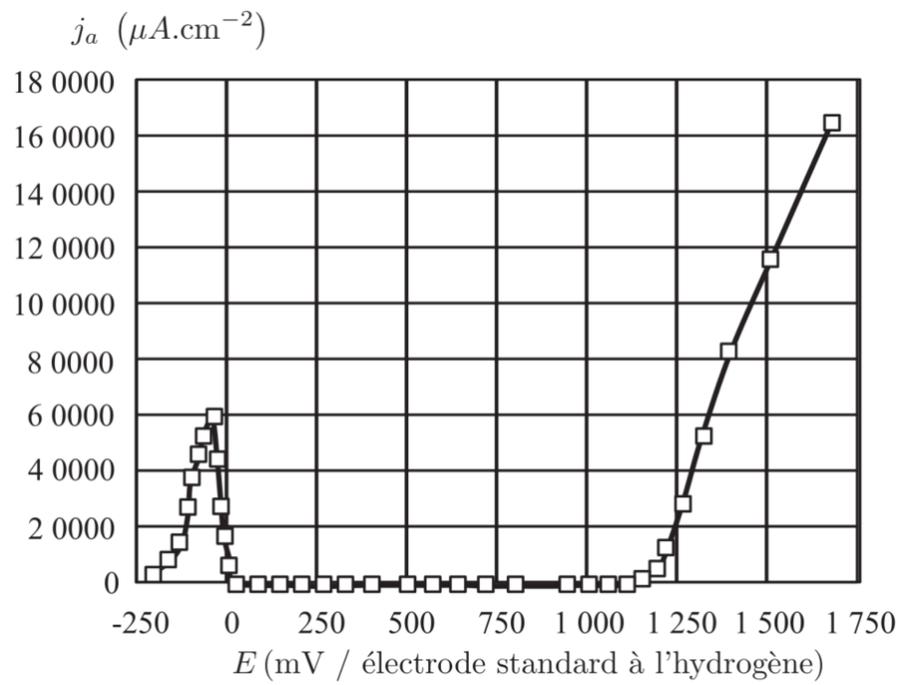


FIGURE 2 – Courbe intensité-potentiel $j_a = f(E)$ de l'acier inoxydable étudié en milieu acide. La teneur massique en chrome est de 16,1%.

I.B Rôle du chrome dans la corrosion intergranulaire

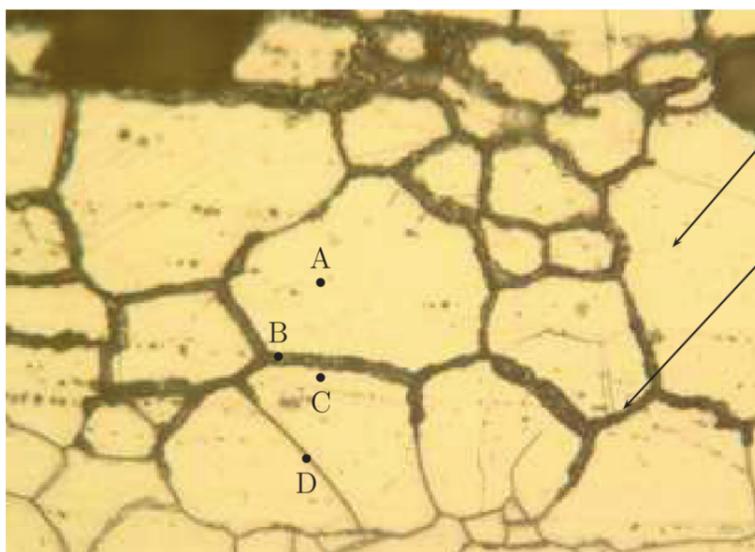
Document 1 : Corrosion intergranulaire et joints de grain

Les joints de grains sont des zones particulières : elles séparent des grains d'orientation cristallographique différente et constituent des sites favorables à la précipitation des carbures de chrome. Le cas le plus fréquent de corrosion intergranulaire est celui d'un alliage dit sensibilisé.

Le phénomène de sensibilisation consiste en la précipitation, aux joints de grains, de composés riches en chrome : les carbures de chrome $\text{Cr}_{23}\text{C}_6(\text{s})$ dont la teneur massique est très élevée (95% en chrome). La matière adjacente se trouve alors appauvrie en cet élément : sa teneur en chrome passant sous le seuil critique des 12% reconnu comme un minimum pour pouvoir développer une passivité stable.

La précipitation des carbures de chrome appauvrit en chrome les zones proches des joints de grain. En effet, en raison de leur plus grande taille, les atomes de chrome diffusent plus lentement que les atomes de carbone. Or, une faible teneur en chrome rend la passivation difficile. Ainsi, sous certaines conditions, les zones appauvries près des joints de grain deviennent alors actives, alors que le cœur du grain reste passif : il se forme ainsi une pile de corrosion.

La sensibilisation de l'acier est la conséquence d'un chauffage et d'un maintien suffisamment long entre 500 et 800 °C, d'un traitement d'hypertrempe (chauffage vers 1050 °C) suivi d'un refroidissement trop lent. Cette sensibilisation peut aussi être provoquée par l'opération de soudage dans une zone (ayant atteint une température comprise entre 500 et 800 °C) appelée zone affectée thermiquement (ZAT) ou zone affectée par la chaleur (ZAC).



Grain d'acier inoxydable

Joint de grain

Le point A se trouve au sein d'un grain, le point B appartient à un joint de grain (en présence de carbure de chrome), le point C se trouve à proximité d'un joint de grain et le point D appartient à un joint de grain (en l'absence de carbure de chrome).

FIGURE 3 – Photographie de la structure d'une pièce en acier inoxydable soumise à la corrosion intergranulaire.

Document 2 : Déchromatisation suite à la précipitation de carbures de chrome

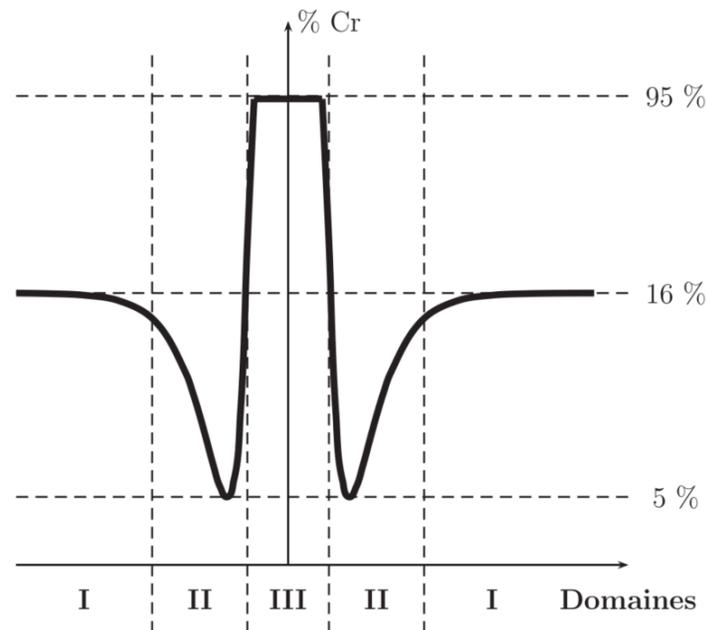


FIGURE 4 – Évolution de la teneur en chrome à proximité d'un joint de grain dans une pièce d'acier inoxydable soumise à la corrosion intergranulaire (échelle des ordonnées non respectée).

Document 3 : Influence de la teneur en chrome dans un acier inoxydable

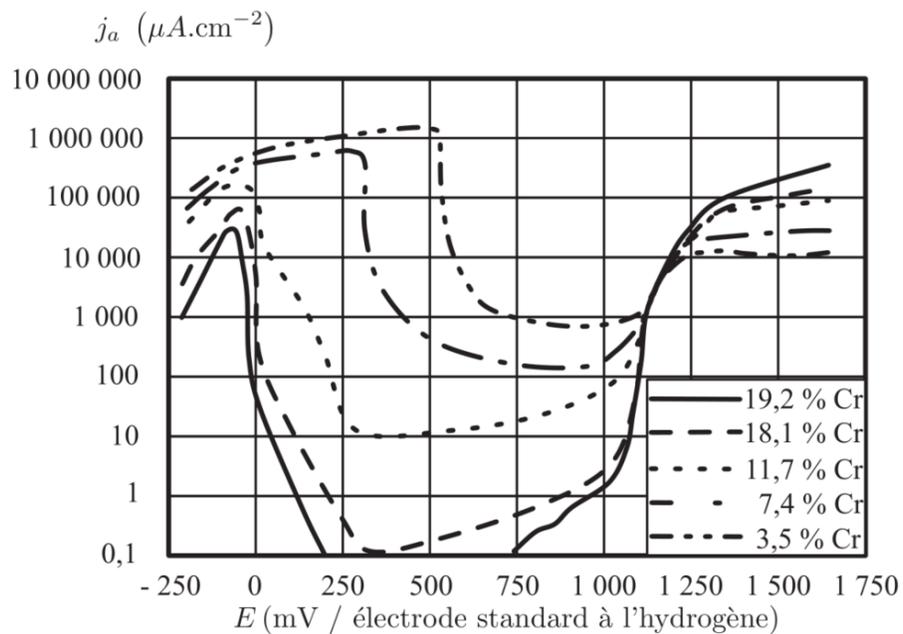


FIGURE 5 – Courbes intensité-potential $j_a = f(E)$ d'aciers inoxydables en milieu aqueux acide en fonction de leur teneur en chrome. L'échelle utilisée sur l'axe des ordonnées est logarithmique.

- Q.8** Sachant que le carbure de chrome est une espèce inerte, expliquer pourquoi l'existence de ce précipité au niveau du joint de grain est responsable de l'apparition d'une pile de corrosion. Préciser alors où se trouvent les zones anodique et cathodique à l'aide d'un schéma succinct.
- Q.9** À quel(s) domaine(s) de la figure du **Doc. 2** appartiennent les points A, B et C relatifs au **Doc. 1**? Justifier succinctement.

On souhaite fabriquer une pièce dont la durée de service en milieu acide est estimée à 4000 heures et fonctionnant sous un potentiel de $750 \text{ mV/E} \cdot \text{S} \cdot \text{H}$. On définit à ce stade la densité de courant anodique j_a et le volume du matériau V oxydé lors de l'étude :

$$j_a = \frac{i_a}{S} \quad \text{et } V = S \times \delta$$

- Q.10** Exprimer l'épaisseur de fer dissout notée δ en fonction notamment de la densité de courant anodique j_a , de la masse volumique de l'acier ρ_a , de la durée de fonctionnement Δt et de la masse molaire du fer $M(\text{Fe})$. On supposera que le fer s'oxyde en ions fer (II) et on assimilera la masse de fer oxydée à celle de l'acier.
- Q.11** Calculer alors l'épaisseur δ de la couche attaquée après 4000 heures de fonctionnement pour l'acier inoxydable étudié.
- Q.12** Une pièce en acier inoxydable est mise dans les conditions de l'étude et on mesure une épaisseur de couche attaquée de $100 \mu\text{m}$ après 4000 heures, cela n'est pas conforme aux exigences. Vérifier que la teneur moyenne en chrome de la pièce est inférieure à 12%.

I.C Prévenir le risque de corrosion intergranulaire

La compréhension des mécanismes de corrosion intergranulaire des aciers inoxydables suggère plusieurs remèdes efficaces à mettre en œuvre pour prévenir cette forme d'attaque localisée :

- **prolonger le traitement thermique** pour homogénéiser la teneur en chrome et combler le gradient de concentration au voisinage des joints de grain où les carbures de chrome peuvent se former. Cependant, cette solution implique des durées longues (1000 heures) et non réalistes en pratique,
- **réduire la teneur en carbone** à une valeur suffisamment faible pour ne pas risquer une précipitation de carbures de chrome aux joints de grain : une teneur inférieure à 0,03% en masse se révèle satisfaisante,
- **ajouter des éléments dont l'affinité pour le carbone est supérieure à celle du chrome** : c'est le cas du titane Ti, du niobium Nb, du vanadium V ou encore du tantale Ta qui peuvent donner naissance à des carbures.

Le carbure de titane cristallise dans une structure où les atomes de titane Ti forment un réseau cubique à faces centrées et les atomes de carbone C sont localisés dans les interstices octaédriques. Les atomes seront assimilés à des sphères parfaites.

- Q.13** Donner une représentation de la maille du carbure de titane. En déduire la formule de ce composé.
- Q.14** Calculer le paramètre de maille idéal a de la structure considérée.
- Q.15** Exprimer puis calculer la masse volumique du carbure de titane ρ_t .

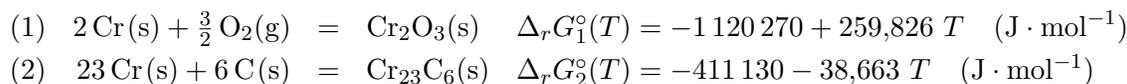
II – Etude thermodynamique de la formation des carbures de chrome

Données (à 298 K) :

- constante des gaz parfait : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- grandeurs thermodynamiques, que l'on supposera indépendantes de la température

Composé	C(s)	O ₂ (g)	CO(g)	CO ₂ (g)
$\Delta_r H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	0	0	-110,5	-393,5
S_m° (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	5,7	205,0	197,6	213,6

On se propose de déterminer les conditions de pression nécessaires pour obtenir du chrome Cr(s) ou du carbure de chrome Cr₂₃C₆(s) à partir du sesquioxyde de chrome Cr₂O₃(s), à 1273 K et en présence de carbone graphite. On considère pour cela les équilibres suivants :



- Q.16** Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique K_1 à 1273 K de la réaction de formation du sesquioxyde de chrome Cr₂O₃(s). En déduire la pression de dioxygène $P_{\text{O}_2}^{eq1}$ à l'équilibre.
- Q.17** Écrire la réaction de formation du carbure de chrome Cr₂₃C₆(s), notée (3), à partir du sesquioxyde de chrome Cr₂O₃(s) et du carbone graphite C(s). Le coefficient stœchiométrique du carbure de chrome sera pris égal à +1.
- Q.18** Établir l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_3^\circ(T)$ et la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique K_3 à 1273 K. En déduire la pression de dioxygène $P_{\text{O}_2}^{eq3}$ à l'équilibre.
- Q.19** Quelle est l'influence de la température sur la réduction du sesquioxyde de chrome Cr₂O₃(s) par le carbone graphite C(s) ?
- Q.20** On impose une pression partielle en dioxygène P_{O_2} supérieure à la pression en dioxygène à l'équilibre (3). Quel est le signe de l'enthalpie libre de réaction associée à (3) pour ce système ? Déduire le sens d'évolution de ce dernier et préciser l'espèce chimique stable du chrome à cette température et sous cette pression.
- Q.21** Tracer le diagramme d'existence des espèces à base de chrome en fonction de la pression partielle en dioxygène P_{O_2} en présence de carbone graphite. Commenter.

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.

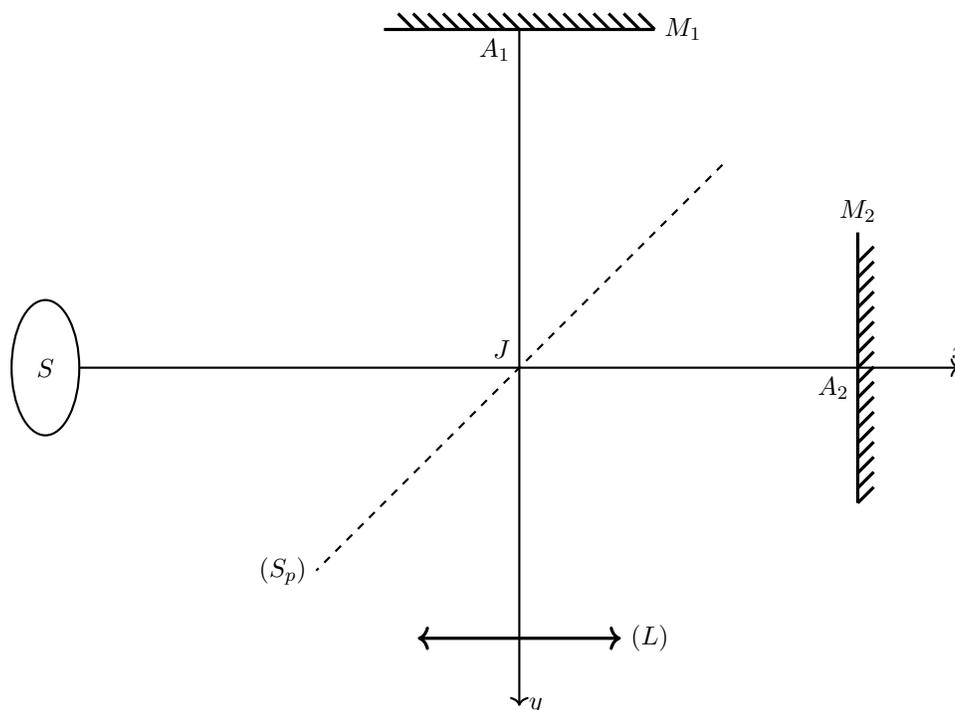


FIGURE 6 – Schéma simplifié d'un interféromètre de Michelson

- 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 6. 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 éclairement) 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 $\lambda_0 = 546,1$ nm dans le vide et toujours avec $e = 1,1$ 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 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 : $i = 3,75$ mm et $\lambda = 546,1$ 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 $\lambda_1 = 589,0$ 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 $d = 0,15$ 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 ($\lambda_0 = 643,8$ 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 $L_c = 30$ 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 • • •