

**DS 6 (4 heures)**  
***Électromagnétisme, Electrochimie***

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 barrées.
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.

L'essentiel des données et formules utiles se trouve dans un formulaire en fin d'énoncé.

## Exercice 1 : Considérations sur une raie spectrale

### Document 1 : Lampe à décharge

Une lampe à décharge est une lampe électrique constituée d'un tube ou d'une ampoule en verre remplie de gaz ou de vapeur métallique, sous haute ou basse pression, au travers de laquelle on fait passer un courant électrique. Il s'ensuit une émission de photons donc d'énergie lumineuse. Pour ces lampes, la couleur de la lumière émise par luminescence dépend du gaz utilisé : [...]

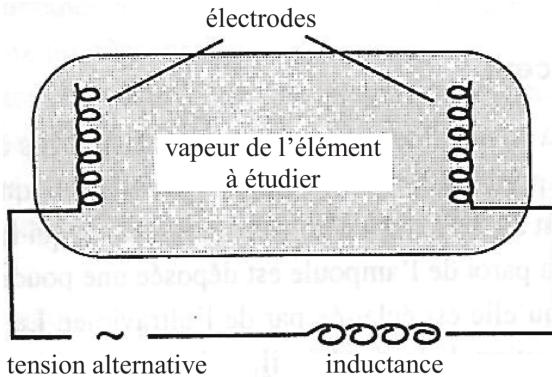
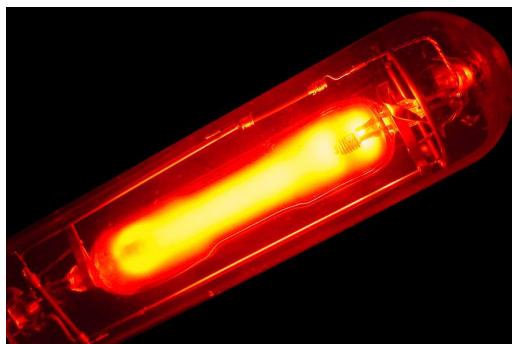
Le mercure s'approche du bleu tout en produisant une quantité importante d'ultraviolet.

### Principe de fonctionnement

Les molécules du gaz métallique utilisé ont la faculté de pouvoir s'ioniser lorsqu'elles sont soumises à la différence de potentiel créée entre les électrodes situées de chaque côté de la lampe. Les électrons libérés sont attirés par l'électrode positive –nommée anode– et les ions positifs par l'autre, nommée cathode. Un énorme flux d'électrons traverse l'ampoule.

Lors du passage de ce flux, se produisent de nombreuses collisions entre les électrons circulants et ceux présents dans le gaz de la lampe. Lors de ces collisions, les électrons sont chassés de leur orbite, changent de couche et y reviennent en émettant un photon, dont la longueur d'onde (sa couleur) dépend de la différence d'énergie entre les couches, mais appartient habituellement au spectre du visible et/ou de l'ultraviolet. [...]

*d'après Wikipédia, 2018*



*Optique Expérimentale, SEXTANT, collection Enseignement des Sciences, HERMANN*

Nous allons considérer une lampe spectrale à vapeur de mercure, généralement utilisée en Travaux Pratiques au lycée.

**Q.1** Déterminer la pulsation  $\omega_0$  du photon émis lors de la désexcitation d'un atome passant d'un état excité d'énergie  $\mathcal{E}_2$  à un état fondamental d'énergie  $\mathcal{E}_1$ .

### I – Oscillations au sein de l'atome de Thomson

Afin de donner une vision classique de l'émission d'un atome préalablement excité, nous allons étudier la réponse mécanique d'un électron à une excitation de l'atome.

Le modèle de l'atome d'hydrogène adopté ici est celui élaboré par Joseph Thomson, prix Nobel de Physique en 1906 pour avoir découvert l'électron en 1897. Il proposa en 1904 un modèle dit du «pudding aux électrons». Il s'agit :

- d'une boule de centre  $O$  et de rayon  $a$ , avec  $a \approx 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ , uniformément chargée en volume, de densité volumique de charge (uniforme à l'intérieur de la boule) notée  $\rho$ , de charge totale  $+e$ , considérée tout d'abord immobile dans le référentiel du laboratoire,
- d'un électron ponctuel (masse  $m_e$ , charge  $-e$ ) libre de se déplacer sans frottement à l'intérieur de la boule.

La position d'un point  $M$  de l'espace peut être repérée par ses coordonnées cartésiennes  $M(x, y, z)$  dans la base  $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ , ou par ses coordonnées sphériques  $M(r, \theta, \varphi)$  associées à la base  $(O, \vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\varphi)$ .

### I.A Force électrostatique ressentie par l'électron

**Q.2** Donner l'expression de la densité volumique de charge  $\rho$  au sein de la boule du modèle.

Soit  $M$  un point quelconque de l'espace repéré par ses coordonnées sphériques.

**Q.3** Montrer que le champ électrostatique en  $M$  s'écrit :  $\vec{E}(M) = E_r(r)\vec{e}_r$ .

**Q.4** Déterminer en tout point  $M$  intérieur à la boule, le champ électrostatique  $\vec{E}(M)$  créé par la distribution de charge caractérisée par  $\rho$ .

L'électron se situe en un point  $M(r, \theta, \varphi)$  intérieur à la boule. On le repère par son vecteur position  $\vec{r} = \overrightarrow{OM} = r\vec{e}_r$ . On suppose ici l'atome isolé et on néglige toute attraction gravitationnelle.

**Q.5** Donner la force électrostatique ressentie par l'électron et la mettre sous la forme  $\vec{F} = -m_e\omega_0^2\overrightarrow{OM}$  où on donnera l'expression de  $\omega_0$ . Commenter l'expression de cette force.

### I.B Oscillations libres dans le modèle de l'électron élastiquement lié

Dans une lampe à vapeur, lors d'une décharge électrique, un atome peut recevoir beaucoup d'énergie à l'issue d'un choc. Le choc a lieu à l'instant  $t = 0$  et l'atome se trouve alors dans un état initial d'énergie mécanique  $\mathcal{E}_0$ . L'électron est alors situé sur sa position d'équilibre en  $O$ , avec une énergie cinétique initiale non nulle car sa vitesse initiale vaut  $\vec{v}(t = 0) = -V_0\vec{e}_z$ . Pour  $t \geq 0$ , l'atome est supposé isolé.

**Q.6** Écrire la relation fondamentale de la dynamique appliquée à l'électron. En déduire une équation différentielle vérifiée par le vecteur position  $\vec{r}$  de l'électron. Déterminer alors son évolution temporelle en faisant apparaître la constante  $\omega_0$ .

**Q.7** Donner l'expression du moment dipolaire électrique de l'atome d'hydrogène  $\vec{p}(t)$  en fonction de  $e$  et  $\vec{r}$ . En déduire que  $\vec{p}(t) = p_z(t)\vec{e}_z$  où on exprimera  $p_z(t)$  comme une fonction sinusoïdale du temps dont on explicitera l'amplitude et la pulsation en fonction de  $e$ ,  $V_0$  et  $\omega_0$ .

**Q.8** Déterminer l'ordre de grandeur de la longueur d'onde  $\lambda_0$  du rayonnement dipolaire associé. À quelle partie du spectre électromagnétique appartient ce rayonnement ?

### I.C Introduction d'une force de frottements fluides

Pour affiner la description du mouvement de l'électron, on modélise un éventuel amortissement (faible) par l'ajout d'une force de type «frottement fluide» :  $\vec{F}_f = -\frac{m_e}{\tau}\vec{v}$  avec  $\vec{v}$  la vitesse de l'électron. Cette force sera considérée comme un terme de perturbation, c'est-à-dire entre autre que  $\tau\omega_0 \gg 1$  (hypothèse de faible amortissement). L'électron n'est soumis qu'aux trois forces décrites ci-dessus. Les conditions initiales sont les mêmes que précédemment (l'atome vient juste de subir un choc avec un porteur de charge d'énergie élevée).

**Q.9** Donner l'origine physique d'une telle force. Quelle est la dimension de la constante  $\tau$  ?

**Q.10** Déterminer l'équation différentielle vérifiée par le moment dipolaire  $\vec{p}(t)$  de l'atome. En tenant compte de l'hypothèse de faible amortissement, donner la solution approchée qu'on pourra écrire sous la forme :

$$\vec{p}(t) = \vec{p}_m(t) \sin(\Omega t + \phi) \quad \text{avec} \quad \vec{p}_m(t) = \vec{p}_0 e^{-\alpha t}$$

en exprimant  $\vec{p}_0$ ,  $\alpha$ ,  $\Omega$  et  $\phi$  en fonction des données de l'énoncé.

Pour simplifier les notations, on posera  $\vec{r}_0$  tel que  $\vec{p}_0 = -e\vec{r}_0$ .

**Q.11** Écrire l'énergie potentielle élastique de l'oscillateur  $\mathcal{E}_p(t)$  en fonction de  $m_e$ ,  $\omega_0$ ,  $r_0$  et  $\tau$ .

**Q.12** Exprimer l'énergie cinétique  $\mathcal{E}_c(t)$  de l'oscillateur dans le référentiel du laboratoire et simplifier son expression en tenant compte de l'hypothèse de faible amortissement (on pourra montrer que cela revient à négliger la dérivée temporelle du facteur exponentiel devant celle du terme oscillant).

**Q.13** Montrer alors que l'énergie mécanique de l'oscillateur peut s'écrire :

$$\mathcal{E}_m(t) = \frac{m_e}{2e^2} \omega_0^2 p_m^2(t)$$

puis mettre en évidence la durée caractéristique d'amortissement des oscillations.

## II – Rayonnement de l'atome excité et largeur spectrale de la raie d'émission

Dans cette partie, nous allons tenter de proposer une justification de l'amortissement évoqué précédemment. Pour cela nous relirons la perte d'énergie de l'oscillateur à l'énergie électromagnétique rayonnée par l'atome excité à l'aide d'un modèle classique qui, tout simpliste qu'il soit, permet de rendre compte de certains résultats expérimentaux.

### II.A Puissance rayonnée par un atome excité

Les oscillations effectuées par l'électron sont à l'origine d'un rayonnement électromagnétique. Pour décrire l'onde rayonnée par l'atome, on utilise un système de coordonnées sphériques centré sur  $O$ . Il s'agit maintenant de déterminer la puissance rayonnée par l'atome en le modélisant par un dipôle électrique oscillant (à la pulsation  $\omega_0$ ) non amorti et de moment dipolaire  $\vec{p}(t) = p_z(t)\vec{e}_z$  avec  $p_z(t) = p_m \sin(\omega_0 t)$ .

L'onde sinusoïdale rayonnée, de longueur d'onde notée  $\lambda$ , sera étudiée en un point  $M(r, \theta, \varphi)$  dans *la zone de rayonnement*. On rappelle que dans ces conditions, l'onde rayonnée a localement la structure d'une onde plane progressant dans le sens de  $\vec{e}_r$ .

**Q.14** Formuler les approximations faites sur la hiérarchie des distances caractéristiques du problème dans la zone de rayonnement. Commenter physiquement les inégalités écrites.

**Q.15** Identifier, parmi les quatre expressions suivantes, celle représentant le champ magnétique  $\vec{B}(M, t)$ , puis celle représentant le champ électrique  $\vec{E}(M, t)$ , champs associés à l'onde émise par le dipôle oscillant. On justifiera la réponse notamment par des arguments d'analyse dimensionnelle et des considérations de symétrie.

(a)  $\frac{\mu_0}{4\pi r} \sin(\theta) \ddot{p}_z \left( t - \frac{r}{c} \right) \vec{e}_\theta$

(b)  $\frac{\mu_0}{4\pi r} \sin(\theta) \ddot{p}_z \left( t - \frac{r}{c} \right) \vec{e}_\varphi$

(c)  $\frac{\mu_0}{4\pi r c} \sin(\theta) \ddot{p}_z \left( t - \frac{r}{c} \right) \vec{e}_\theta$

(d)  $\frac{\mu_0}{4\pi r c} \sin(\theta) \ddot{p}_z \left( t - \frac{r}{c} \right) \vec{e}_\varphi$

**Q.16** Établir l'expression du vecteur de Poynting en un point  $M(r, \theta, \varphi)$  de la zone de rayonnement. En déduire sa moyenne temporelle que l'on exprimera en fonction de  $\mu_0$ ,  $c$ ,  $p_m$ ,  $\omega_0$ ,  $\theta$  et  $r$ .

**Q.17** Déterminer alors l'expression de la puissance moyenne rayonnée  $\Phi_{ray}$  par l'atome à travers une sphère de rayon  $R$  en fonction de  $R$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $c$ ,  $p_m$  et  $\omega_0$ .

**Q.18** À l'aide de l'expression établie en **Q.13**, montrer que  $\Phi_{ray} = \gamma \mathcal{E}_m$  où  $\mathcal{E}_m$  est l'énergie mécanique de l'oscillateur et  $\gamma$  une constante que l'on exprimera en fonction de  $\varepsilon_0$ ,  $c$ ,  $m_e$  et  $\omega_0$ .

### II.B Amortissement des oscillations

**Q.19** **Estimation qualitative** : rappeler l'expression de l'énergie totale rayonnée lors de l'émission d'un photon de pulsation  $\omega_0$ , de longueur d'onde dans le vide  $\lambda_0$  correspondant au domaine visible.

Relier simplement l'ordre de grandeur de la puissance moyenne rayonnée, la quantité d'énergie totale rayonnée et la durée caractéristique de l'émission. Estimer, par un calcul simple, l'ordre de grandeur

de la durée du train d'onde correspondant à l'émission en utilisant la formule trouvée en **Q.17** pour  $\Phi_{ray}$  (il appartient au candidat d'estimer les données numériques éventuellement utiles). Quel commentaire peut-on faire à propos de la durée trouvée ?

On essaie par la suite d'affiner le calcul en utilisant les résultats obtenus précédemment. On estime que la puissance électromagnétique rayonnée par l'atome excité est puisée dans l'énergie mécanique de l'oscillateur. On suppose que l'amortissement qui en résulte peut être traité comme une perturbation du mouvement. On fait ainsi l'hypothèse (qui devra être vérifiée par la suite) que la décroissance de l'énergie mécanique de l'oscillateur est suffisamment lente pour qu'on puisse utiliser à chaque instant la formule  $\Phi_{ray} = \gamma \mathcal{E}_m$ . On appelle  $\tau$  la durée caractéristique d'évolution de l'énergie mécanique.

**Q.20** Écrire, en fonction de  $\Phi_{ray}$ , l'expression de la variation de l'énergie mécanique de l'atome entre  $t$  et  $t + \delta t$ , où  $\delta t$  est une durée infinitésimale très faible devant  $\tau$  et néanmoins grande devant la pseudo-période, c'est-à-dire  $\tau \gg \delta t \gg \frac{2\pi}{\omega_0}$ .

**Q.21** En déduire l'équation différentielle vérifiée par l'énergie mécanique et mettre en évidence la durée caractéristique  $\tau$ . Donner l'ordre de grandeur de  $\tau$  quand l'onde émise est dans le domaine du visible. Vérifier l'hypothèse faite sur le temps caractéristique de décroissance de l'énergie mécanique.

**Q.22** Estimer alors la durée du train d'onde émis. Donner un ordre de grandeur de la largeur spectrale (en fréquence) qualifiée de *naturelle* du rayonnement émis.

## Données

Permittivité diélectrique du vide :  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$

Perméabilité magnétique du vide :  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$

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

Charge élémentaire :  $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

Masse de l'électron :  $m_e = 0,91 \times 10^{-30} \text{ kg}$

Constante de Planck :  $h = 6,6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Constante de Boltzmann :  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Masse molaire du mercure :  $M_{\text{Hg}} = 200,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

## Formulaire

Valeurs de quelques intégrales :

$$\int_0^{+\infty} \frac{e^{-x}}{\sqrt{x}} dx = \sqrt{\pi} \quad ; \quad \int_0^{+\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad ; \quad \int_0^{+\infty} x \sqrt{x} e^{-x} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \quad ; \quad \int_0^{\pi} \sin^3(\theta) d\theta = \frac{4}{3}$$

## Exercice 2 : 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 utiles (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) :

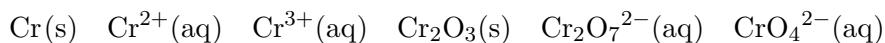
$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} \quad E^\circ(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$$

- 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.

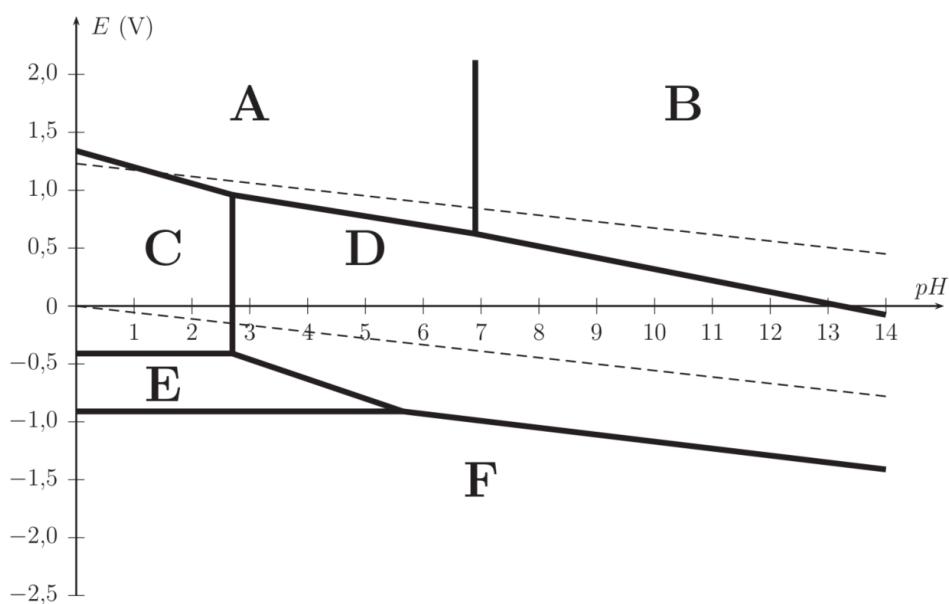


FIGURE 1 – Diagramme simplifié potentiel – pH du chrome.

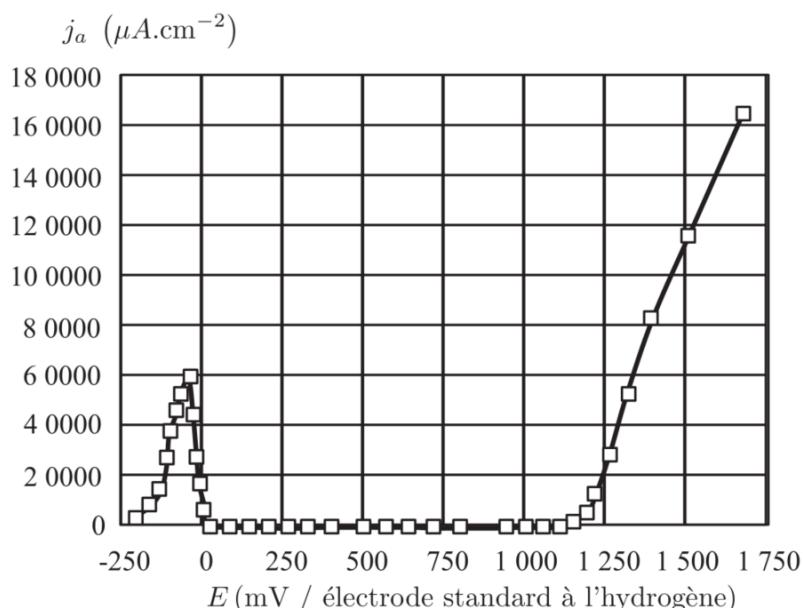


FIGURE 2 – Courbe intensité-potentiel  $j_a = f(E)$  de l'acier inoxydable étudié en milieu acide. La teneur massique en chrome est de 16,1%.

### 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  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6(s)$  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).

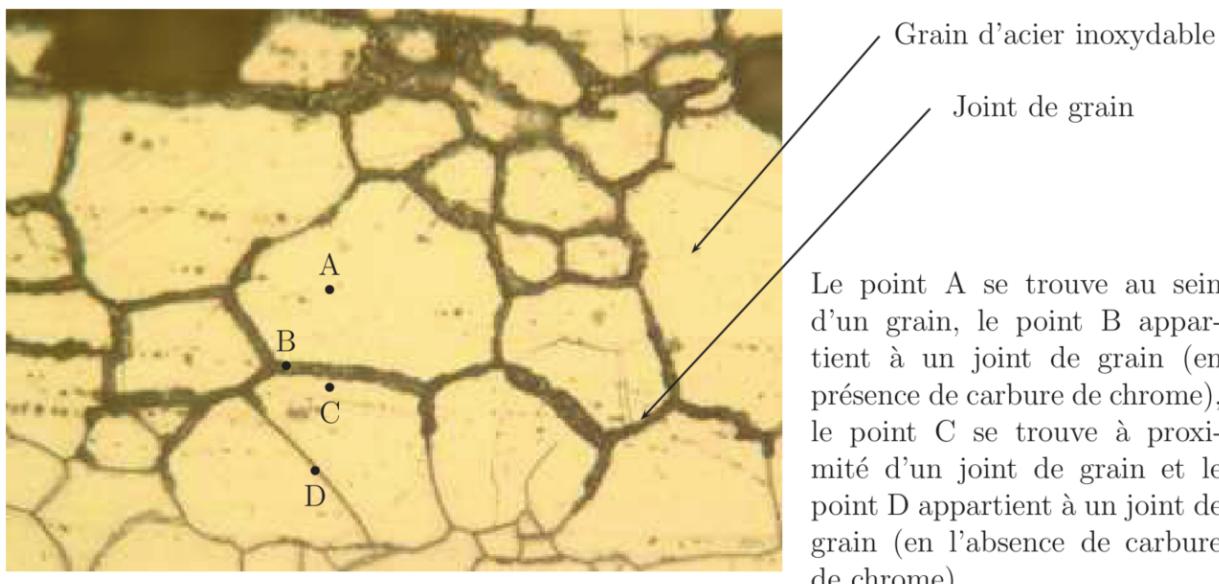


FIGURE 3 – Photographie de la structure d'une pièce en acier inoxydable soumis à la corrosion intergranulaire.

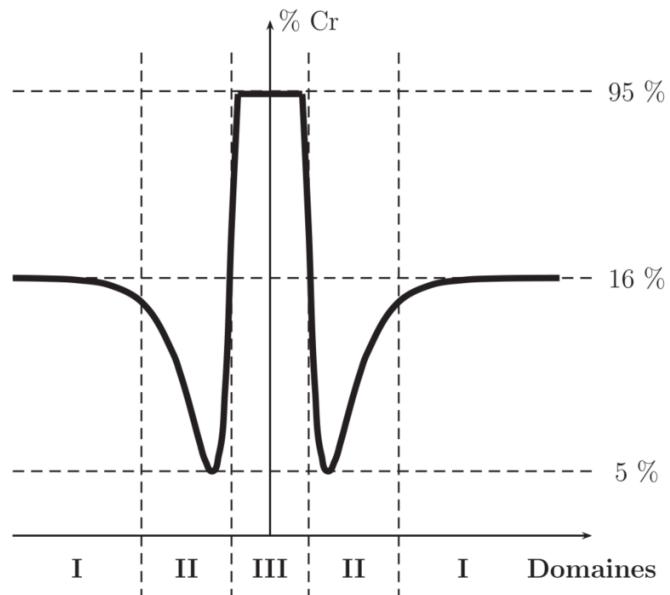
**Document 2 : Déchromatisation suite à la précipitation de carbures de chrome**

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).

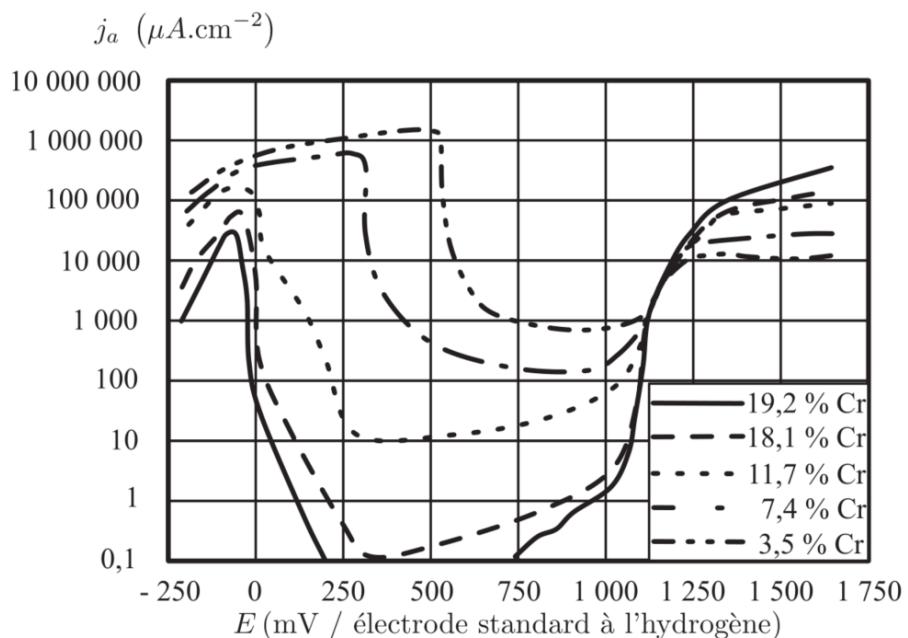
**Document 3 : Influence de la teneur en chrome dans un acier inoxydable**

FIGURE 5 – Courbes intensité-potentiel  $j_a = f(E)$  d'acières 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 **Document 2** appartiennent les points A, B et C relatifs au **Document 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 mV/E · S · H. On définit à ce stade la densité de courant anodique  $j_a$  et le volume du matériau  $V$  oxydé lors de l'étude :

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

**Q.10** Exprimer l'épaisseur de fer dissout notée  $\delta$  en fonction notamment de la densité de courant anodique  $j_a$ , de la masse volumique de l'acier  $\rho_a$ , de la durée de fonctionnement  $\Delta t$  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  $\delta$  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 µm 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现实的 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  $\rho_t$ .

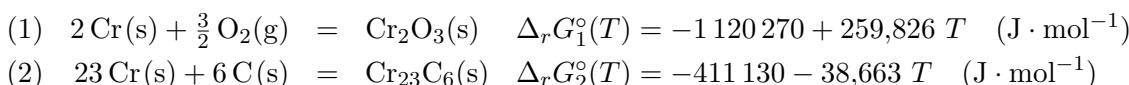
## II – Etude thermodynamique de la formation des carbures de chrome

**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 <sub>2</sub> (g)	CO(g)	CO <sub>2</sub> (g)
$\Delta_r H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	−110,5	−393,5
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	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 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>(s) à partir du sesquioxoyle de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(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 sesquioxoyle de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s). En déduire la pression de dioxygène  $P_{\text{O}_2}^{eq_1}$  à l'équilibre.

**Q.17** Écrire la réaction de formation du carbure de chrome Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>(s), notée (3), à partir du sesquioxoyle de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) et du carbone graphite C(s). Le coefficient stoechiométrique 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  $P_{\text{O}_2}^{eq_3}$  à l'équilibre.

**Q.19** Quelle est l'influence de la température sur la réduction du sesquioxoyle de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) par le carbone graphite C(s) ?

**Q.20** On impose une pression partielle en dioxygène  $P_{\text{O}_2}$  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  $P_{\text{O}_2}$  en présence de carbone graphite. Commenter.

• • • FIN • • •