

DS 6* (4 heures)
Électromagnétisme, Électrochimie

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 : Pinces optiques

Dans cet exercice, nous nous intéressons à l'utilisation de la lumière pour piéger de petits objets (une nanobille dans l'exemple développé à la fin du problème). Il s'agit du principe de la pince optique (en anglais optical *tweezers*), pour lequel Arthur Ashkin a reçu le prix Nobel de Physique en 2018. Le piégeage ne peut se faire que dans des conditions particulières, qui peuvent être réunies en utilisant un faisceau laser. Nous nous concentrerons ici sur l'interaction de la lumière avec une nano-bille diélectrique. C'est de cette description que vont apparaître les forces optiques mises en jeu dans le piégeage de la nano-bille par le faisceau laser. Les pinces optiques sont aujourd'hui largement utilisées dans le domaine de la biologie, pour manipuler de manière non-invasive des bactéries ou des virus.

Données

Constante de PLANCK :	$h = 6,6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Constante de BOLTZMANN :	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Célérité de la lumière dans le vide :	$c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Permittivité diélectrique du vide :	$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Charge élémentaire :	$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron :	$m_e = 0,91 \times 10^{-30} \text{ kg}$

Partie 1 : Moment dipolaire d'un atome et d'une assemblée d'atomes

I – Modèle d'atome : l'électron élastiquement lié

On s'intéresse dans cette partie à un électron dans un atome. Le modèle utilisé date du tout début du XX^e siècle, à une époque où l'électron était identifié comme un corpuscule mais où les noyaux atomiques n'avaient pas encore été mis en évidence. L'électron est supposé être une particule ponctuelle de charge $-e$, située dans une sphère de rayon R_0 , uniformément chargée positivement en volume et de charge totale $+e$. Le système composé de l'électron associé à la sphère constitue un modèle simplifié d'atome, représenté FIGURE 1. On considérera que le diamètre $2R_0$ de la sphère a pour valeur typique $2R_0 = 0,1 \text{ nm}$.

Bien que ce modèle classique puisse sembler à l'heure actuelle très naïf, les résultats auxquels il mène se retrouvent bien dans un traitement quantique de la matière dans des conditions expérimentales usuelles, que nous supposerons respectées ici.

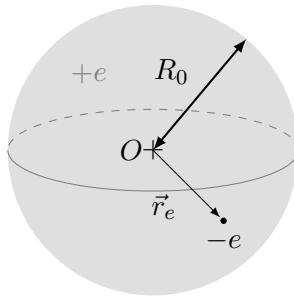


FIGURE 1 – Modèle simplifié d'atome. La partie grisée représente la charge $+e$ délocalisée dans toute la sphère de rayon R_0 . L'électron est représenté par une charge $-e$ ponctuelle, de vecteur position \vec{r}_e .

On appelle \vec{r}_e le vecteur position de l'électron, défini par rapport au centre O de la sphère chargée positivement, dans le repère cartésien ($Oxyz$).

- Q.1** Montrer que la force électrique \vec{F}_{el} exercée sur l'électron peut s'écrire comme une force élastique linéaire, c'est-à-dire $\vec{F}_{el} = -k_{el}\vec{r}_e$, avec k_{el} la constante de raideur associée. Introduire dans l'expression de k_{el} une pulsation caractéristique ω_0 dont on précisera l'expression en fonction des paramètres du modèle et dont on calculera un ordre de grandeur.

II – Établissement du moment dipolaire de l'atome

L'atome, décrit par le modèle simplifié présenté précédemment, est éclairé par une onde plane monochromatique, représentée par les champs électrique et magnétique suivants, en un point M quelconque de vecteur position \vec{r} :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \underline{\vec{E}}(\vec{r})e^{-i\omega t} = \underline{\vec{E}}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad \text{et} \quad \underline{\vec{B}}(\vec{r}, t) = \underline{\vec{B}}(\vec{r})e^{-i\omega t} = \underline{\vec{B}}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

La pulsation ω de l'onde appartient à la gamme visible du spectre électromagnétique. On considère que les amplitudes $\underline{\vec{E}}(\vec{r})$ et $\underline{\vec{B}}(\vec{r})$ de l'onde électromagnétique peuvent être considérées comme uniformes à l'échelle de l'atome. On considère également que le déplacement du noyau soumis à cette onde est négligeable par rapport à celui de l'électron. Enfin, on suppose que l'électron sollicité par l'onde ne peut atteindre des vitesses qui nécessiteraient de prendre en compte des effets relativistes.

Lorsque l'électron est excité par l'onde électromagnétique, celui-ci perd de l'énergie au cours de son déplacement sous forme de rayonnement. Nous modéliserons ces pertes par une force de frottement visqueux $\vec{F}_v = -m_e \Gamma \dot{\vec{r}}_e$ où $\dot{\vec{r}}_e$ désigne la dérivée temporelle du vecteur position de l'électron. On a de plus $\Gamma \ll \omega_0$.

Q.2 Justifier que les amplitudes $\vec{E}(\vec{r})$ et $\vec{B}(\vec{r})$ peuvent être effectivement considérées comme uniformes à l'échelle de l'atome.

Q.3 Donner un argument pour justifier que le mouvement du noyau peut être négligé devant celui de l'électron.

Q.4 L'influence du champ magnétique de l'onde sur l'électron peut-elle être négligée ?

Q.5 Établir l'équation différentielle à laquelle obéit le vecteur position $\vec{r}_e(t)$ de l'électron.

Q.6 On cherche la solution de cette équation en régime établi (dit aussi régime sinusoïdal forcé) sous la forme $\vec{r}_e(t) = \vec{r}_{e,0} e^{-i\omega t}$. Déterminer l'expression de $\vec{r}_{e,0}$. En déduire l'expression du moment dipolaire $\vec{d}_{\text{at}}(t) = -e\vec{r}_e(t)$ associé à l'atome soumis à l'influence de l'onde électromagnétique.

III – Moment dipolaire d'une sphère diélectrique et indice optique

Le modèle de l'électron élastiquement lié, décrit dans (I), et la modélisation de l'influence d'une onde électromagnétique sur un atome par l'apparition d'un moment dipolaire dans (II) permettent de décrire le phénomène de polarisation d'une sphère diélectrique. Le terme *diélectrique* est synonyme ici d'isolant électrique.

On considère maintenant un volume de matière, constitué de N atomes par unité de volume. On appelle $\vec{P}(\vec{r}, t)$ le vecteur *polarisation* représentant la densité volumique de moment dipolaire. On peut considérer que si l'excitation par un champ électrique est sinusoïdale, c'est-à-dire $\underline{\vec{E}}(\vec{r}, t) = \underline{\vec{E}}(\vec{r})e^{-i\omega t}$, la réponse de la matière diélectrique est linéaire et la polarisation oscille également à la pulsation ω , d'où $\vec{P}(\vec{r}, t) = \underline{\vec{P}}(\vec{r})e^{-i\omega t}$. L'indice optique n du volume de matière considéré intervient alors dans le facteur de proportionnalité entre le champ électrique $\underline{\vec{E}}(\vec{r})$ et la polarisation $\underline{\vec{P}}(\vec{r})$ selon la formule suivante :

$$\underline{\vec{P}}(\vec{r}) = \epsilon_0 (n^2 - 1) \underline{\vec{E}}(\vec{r}) \quad (1)$$

où $\underline{\vec{E}}(\vec{r})$ désigne l'amplitude du champ électrique sinusoïdal excitateur et $\underline{\vec{P}}(\vec{r})$ l'amplitude de la réponse de la matière diélectrique en polarisation au point \vec{r} . On précise que l'indice optique n peut dépendre de la pulsation et peut être une grandeur complexe.

Q.7 Exprimer $\underline{\vec{P}}(\vec{r}, t)$ en fonction de N et $\vec{d}_{\text{at}}(t)$, et en déduire l'expression de n^2 .

Q.8 Dans le modèle d'atome adopté initialement, montrer que dans le domaine des fréquences optiques (ω comprise entre 2×10^{15} et 5×10^{15} rad · s $^{-1}$) l'indice dépend peu de la pulsation.

On considère une sphère diélectrique d'indice optique n et de rayon a dans le vide, placée en O . Cette sphère est éclairée par une onde électromagnétique monochromatique incidente, dont l'amplitude du champ

électrique est \vec{E}_0 . Le rayon a de la sphère diélectrique est tel que $a \ll \lambda$, où λ désigne la longueur d'onde du champ excitateur, de sorte que l'on peut considérer le champ électromagnétique uniforme dans la sphère. On peut montrer, sous certaines conditions d'approximation respectées ici, que l'amplitude \vec{E} du champ électrique monochromatique effectivement ressenti par les atomes dans la sphère est différente de celle du champ excitateur \vec{E}_0 et obéit à la relation :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 - \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (2)$$

Q.9 Quel est la nouvelle relation entre \vec{E}_0 et \vec{P} ? Donner alors l'expression de \vec{P} en fonction de l'indice optique n précédemment déterminé et de \vec{E}_0 .

Q.10 En déduire le moment dipolaire \vec{D} de la sphère en fonction de n , a , ϵ_0 et de \vec{E}_0 .

Partie 2 : Principe d'une pince optique

Le principe général d'une pince optique repose sur le piégeage d'un système de petite dimension en utilisant un faisceau laser. L'équilibre de ce système dans le faisceau laser est dépendant des différentes interactions du système avec le faisceau lumineux. Cette partie propose de modéliser les différentes actions exercées par la lumière sur le système de petite dimension (**I**) et d'analyser le comportement de ce dernier au sein d'un faisceau lumineux (**II**).

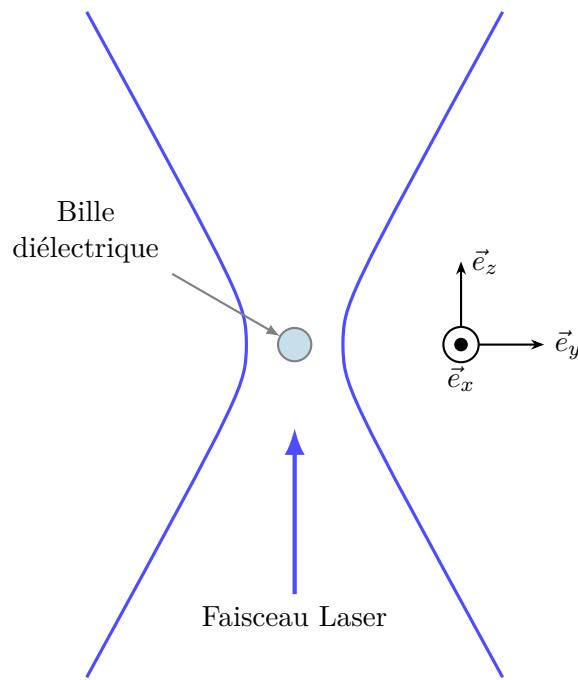


FIGURE 2 – Principe général d'une pince optique : piégeage d'une bille dans un faisceau lumineux. Les lignes courbes représentent l'extension spatiale du faisceau lumineux.

On considère donc la situation physique décrite par la FIGURE 2 où une nano-bille diélectrique est placée dans un faisceau laser, dont l'axe optique est (Oz) et de géométrie cylindrique. Cette bille est de rayon a petit devant la longueur d'onde λ du faisceau. Elle est placée en \vec{r}_b dans un liquide dont l'indice optique est n_s . Lorsque la bille est éclairée par le faisceau lumineux, elle est assimilable à un moment dipolaire \vec{D}_b (vecteur réel) proportionnel au champ électrique du faisceau, $\vec{E}(\vec{r}_b)$:

$$\vec{D}_b = A\vec{E}(\vec{r}_b) \quad (3)$$

Le comportement diélectrique de la bille dans le faisceau lumineux, c'est-à-dire l'expression du coefficient A (constante réelle), sera développé dans la partie (**II**).

I – Forces optiques subies par la bille

Afin de réaliser le piégeage d'une bille dans un faisceau lumineux laser, il est nécessaire de modéliser les interactions lumière–matière entre la bille et le faisceau lumineux. La bille, décrite par un dipôle \vec{D}_b , est soumise à deux forces issues de l'interaction avec le faisceau lumineux : la force radiative de diffusion et la force de gradient, décrites ci-dessous. On négligera le poids de la bille, ainsi que la poussée d'ARCHIMÈDE exercée par le solvant sur la bille.

I.A Force radiative de diffusion

La puissance lumineuse moyenne émise (diffusée) par le dipôle est donnée par :

$$\mathcal{P} = \frac{4\pi^3}{3} \frac{cn_s}{\varepsilon_0 \lambda^4} D_{b,0}^2 \quad (4)$$

où λ est la longueur d'onde dans le vide du faisceau lumineux, et $D_{b,0}$ est l'amplitude du moment dipolaire \vec{D}_b .

On rappelle que l'impulsion \vec{p}_{ph} portée par un photon est $\hbar \vec{k}$, où \vec{k} est le vecteur d'onde associé au mode électromagnétique décrit par le photon dans le milieu du solvant ($k = n_s \omega / c$), et $\hbar = h/(2\pi)$ la constante de PLANCK réduite. L'énergie d'un photon est $E_{ph} = \hbar \omega$.

Q.11 Sur une durée infinitésimale dt , déterminer l'énergie $d\mathcal{E}$ de la lumière diffusée par la bille. En déduire le nombre de photons $d\mathcal{N}$ qui ont été diffusés par la bille pendant cette durée.

Q.12 La diffusion par un dipôle est à symétrie centrale (symétrie par rapport au centre du dipôle) : le nombre de photons diffusés dans une direction caractérisée par le vecteur d'onde \vec{k} est égal au nombre de photons diffusés dans la direction $-\vec{k}$. En conséquence, on admettra que l'impulsion globale de la lumière diffusée par la bille est nulle. On admettra également que le nombre $d\mathcal{N}$ de photons diffusés pendant dt est égal au nombre de photons incidents pendant cette même durée. En écrivant l'impulsion infinitésimale $d\vec{p}$ transmise par les photons de l'onde incidente à la bille pendant dt , déduire l'expression de la force \vec{F}_d de diffusion exercée par les photons incidents sur la bille, notamment en fonction de \mathcal{P} . Quelle est son action sur la bille ? On précisera le sens de la force.

I.B Force de gradient

Pour modéliser l'influence de la deuxième force exercée par la lumière sur la bille, on va se ramener à une situation simplifiée. Dans un premier temps, on considère un dipôle formellement décrit par une charge positive $+q$ et une charge négative $-q$ aux positions respectives $\vec{r}_+ = \vec{r}_0$ et $\vec{r}_- = \vec{r}_0 - \vec{\delta}$. Le moment dipolaire de la bille s'écrit alors $\vec{D}_b = q(\vec{r}_+ - \vec{r}_-) = q\vec{\delta}$. Afin de simplifier l'étude, on considère que les charges positives ont une inertie beaucoup plus grande que les charges négatives, et on supposera qu'aux échelles de temps considérées \vec{r}_0 ne dépend pas du temps (charges positives fixes) et seul $\vec{\delta}$ dépend du temps (charges négatives mobiles).

Le déplacement $\vec{\delta}$ étant peu important, on pourra utiliser le développement limité au premier ordre en $\|\vec{\delta}\|$ des champs suivants :

$$\vec{E}(\vec{r}_-, t) = \vec{E}(\vec{r}_0, t) - (\vec{\delta} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{E}(\vec{r}_0, t) \quad (5)$$

Le même développement s'applique au champ magnétique $\vec{B}(\vec{r}_-, t)$.

Q.13 Écrire la force de LORENTZ instantanée \vec{F}_L exercée sur l'ensemble des deux charges, et en déduire, à l'aide du développement limité au premier ordre en $\|\vec{\delta}\|$ ci-dessus, que la force totale exercée par l'onde électromagnétique incidente sur le dipôle \vec{D}_b représentant la bille se met sous la forme suivante :

$$\vec{F}_L = (\vec{D}_b \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{E} + \frac{d\vec{D}_b}{dt} \wedge \vec{B} \quad (6)$$

Q.14 En utilisant l'expression (3) et l'identité vectorielle

$$\overrightarrow{\text{grad}}(\vec{E}^2) = 2(\vec{E} \cdot \overrightarrow{\text{grad}})\vec{E} + 2\vec{E} \wedge (\overrightarrow{\text{rot}}\vec{E}),$$

exprimer la force \vec{F}_L comme une combinaison linéaire, dont on précisera les coefficients, des termes $\overrightarrow{\text{grad}}(\vec{E}^2)$ et $\frac{\partial(\vec{E} \wedge \vec{B})}{\partial t}$.

Q.15 Du fait de son inertie et de la fréquence élevée du champ électromagnétique décrivant l'onde incidente sur la bille, cette dernière ne réagit qu'à la moyenne temporelle de la force de LORENTZ instantanée $\langle \vec{F}_L \rangle_T = \frac{1}{T} \int_0^T \vec{F}_L(t) dt$, où $T = 2\pi/\omega$ et la période d'oscillation du champ électromagnétique. Montrer que

$$\left\langle \frac{\partial(\vec{E} \wedge \vec{B})}{\partial t} \right\rangle_T = \vec{0}$$

et donner l'expression de la force de gradient \vec{F}_g , définie comme $\vec{F}_g = \langle \vec{F}_L \rangle_T$, en fonction de A et du gradient de $\langle \vec{E}^2 \rangle_T$.

II – Piégeage d'une bille diélectrique

La bille est toujours une sphère diélectrique de rayon a et d'indice optique n . Le moment dipolaire de la bille en présence d'un faisceau lumineux obéit à la relation (3). On peut montrer que le coefficient de proportionnalité A est :

$$A = 4\pi\epsilon_0 n_s^2 a^3 \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \quad (7)$$

où $m = n/n_s$ est le rapport de l'indice optique n de la bille sur l'indice optique n_s du solvant. L'intensité du faisceau lumineux incident sur la bille, au sein du solvant, est par définition :

$$I = n_s \epsilon_0 c \langle \vec{E}^2 \rangle_T \quad (8)$$

Q.16 À partir de l'étude des forces de diffusion et de gradient menée précédemment, donner les expressions des forces \vec{F}_d et \vec{F}_g sur la bille au sein du solvant, en fonction de m , n_s et I en particulier. Dans le cas de la force de diffusion, on pourra se servir du fait que $\langle \vec{E}^2 \rangle_T = E_0^2/2$ où E_0 est l'amplitude du champ électrique $\vec{E}(t)$.

On considère que l'intensité du faisceau gaussien utilisé, à géométrie cylindrique, centré en $x = 0$ et $y = 0$, peut s'écrire sous la forme :

$$I(x, y, z) = I_0 \frac{z_R^4}{(z_R^2 + z^2)^2} \exp\left(-\frac{2(x^2 + y^2)}{W_0^2}\right) \quad (9)$$

avec W_0 l'extension latérale caractéristique du faisceau et $z_R = \frac{\pi W_0^2}{\lambda}$, appelée distance de RAYLEIGH.

Q.17 Préciser qualitativement les conditions permettant de piéger la bille de façon stable au centre du faisceau.

Dans une région définie par $|x|, |y| \ll W_0$ et $|z| \ll z_R$, on peut écrire, en première approximation, les dérivées partielles de l'intensité sous la forme suivante :

$$\frac{\partial I}{\partial x} = -\frac{4I_0}{W_0^2} x, \quad (10)$$

$$\frac{\partial I}{\partial y} = -\frac{4I_0}{W_0^2} y, \quad (11)$$

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\frac{4I_0}{W_0^2} \frac{\lambda^2}{\pi^2 W_0^2} z \quad (12)$$

Q.18 Compte tenu des résultats de la **Q.16**, et sans effectuer de calcul, conclure sur la possibilité de piéger une telle bille. Justifier la nécessité de focaliser le faisceau pour piéger la bille.

En utilisant un objectif de microscope approprié, considéré comme une lentille mince convergente de très courte distance focale, il est possible de focaliser très fortement un faisceau laser, de manière à créer un gradient d'intensité élevé. On montre dans ce cas que l'extension latérale W_0 du faisceau lumineux est de l'ordre de λ/π .

Q.19 Déterminer dans ce cas la distance de Rayleigh z_R (autour du point focal). En déduire l'échelle de longueur sur laquelle l'intensité est significative le long de l'axe (Oz) de propagation du faisceau laser et justifier que les forces de gradient sont du même ordre de grandeur sur les trois axes (Ox), (Oy) et (Oz).

Q.20 On éclaire, dans ces conditions, une bille de silice de rayon $a = 100\text{ nm}$, d'indice optique $n = 1,37$, dans de l'eau d'indice optique $n_s = 1,33$ (on a alors $(m^2 - 1)/(m^2 + 2) \approx 0,02$), avec un laser de longueur d'onde $\lambda = 600\text{ nm}$, et dont la puissance délivrée est de 40 mW . Calculer l'intensité I_0 dans le plan focal image de la lentille en $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Pour un écart à la position $x = 0$, $y = 0$, $z = 0$ de l'ordre de 50 nm , on obtient une valeur de la force de gradient de l'ordre de 1 pN . L'ordre de grandeur de la force de diffusion est $0,2\text{ pN}$. Conclure sur la possibilité de piéger la bille.

Q.21 Justifier que l'on puisse considérer la force de gradient comme une force élastique et évaluer la constante de raideur associée.

Q.22 À partir des valeurs des forces données dans la **Q.20**, donner un ordre de grandeur des forces de gradient et de diffusion pour des billes de silice de rayon $a = 200\text{ nm}$. Donner également un ordre de grandeur des forces de gradient et de diffusion pour des billes en polystyrène de rayon $a = 100\text{ nm}$, dont l'indice optique est $n = 1,63$ (on donne alors $(m^2 - 1)/(m^2 + 2) \approx 0,14$). Comment choisir la longueur d'onde du laser pour mieux piéger une particule ?

Q.23 On revient à une particule de silice de rayon $a = 100\text{ nm}$ piégée dans la pince optique. Le long de l'axe (Ox), la position de la bille est en moyenne nulle : $\langle x_b \rangle = 0$. En utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie, déterminer quel est l'ordre de grandeur de l'écart-type σ_x à température ambiante ($T = 300\text{ K}$). On rappelle que $\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$. Comparer à la taille de la bille et à la distance caractéristique de la zone de confinement du faisceau. Le piège est-il satisfaisant ?

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 $\frac{RT}{F} \ln(x) \simeq 0,06 \log(x)$
- 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 : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- 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 : $R(\text{Ti}) = 145 \text{ pm}$, $R(\text{C}) = 77 \text{ pm}$
- masses 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 3 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 4) 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 4. 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.

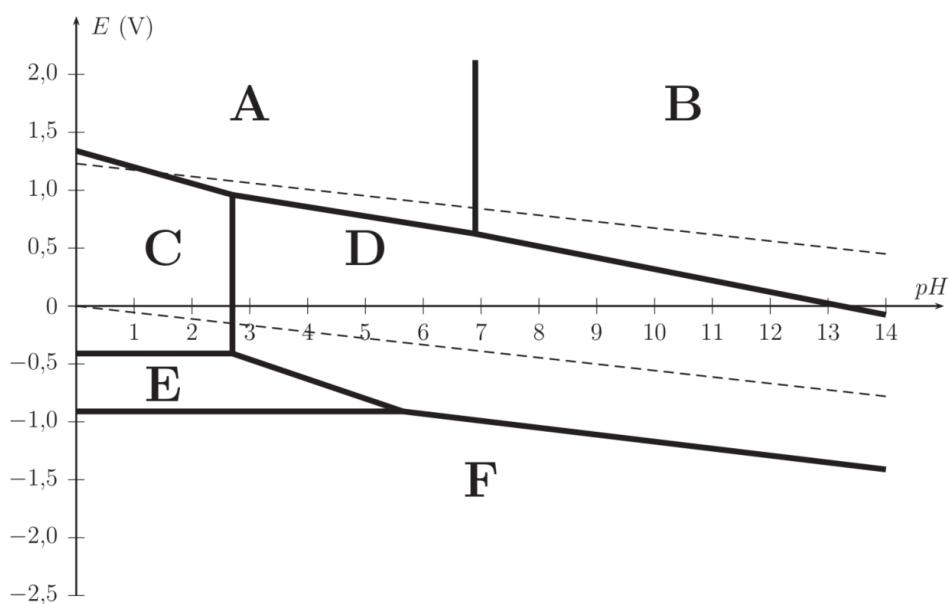


FIGURE 3 – Diagramme simplifié potentiel – pH du chrome.

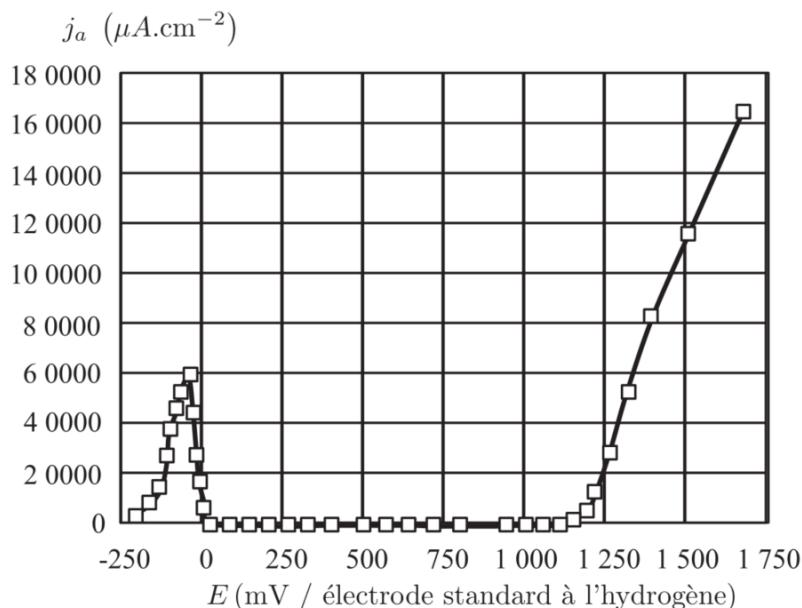


FIGURE 4 – Courbe intensité-potentiel $j_a = f(E)$ de l'acier inoxydable étudié en milieu acide. La teneur massique en chrome est de 16,1%.

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).

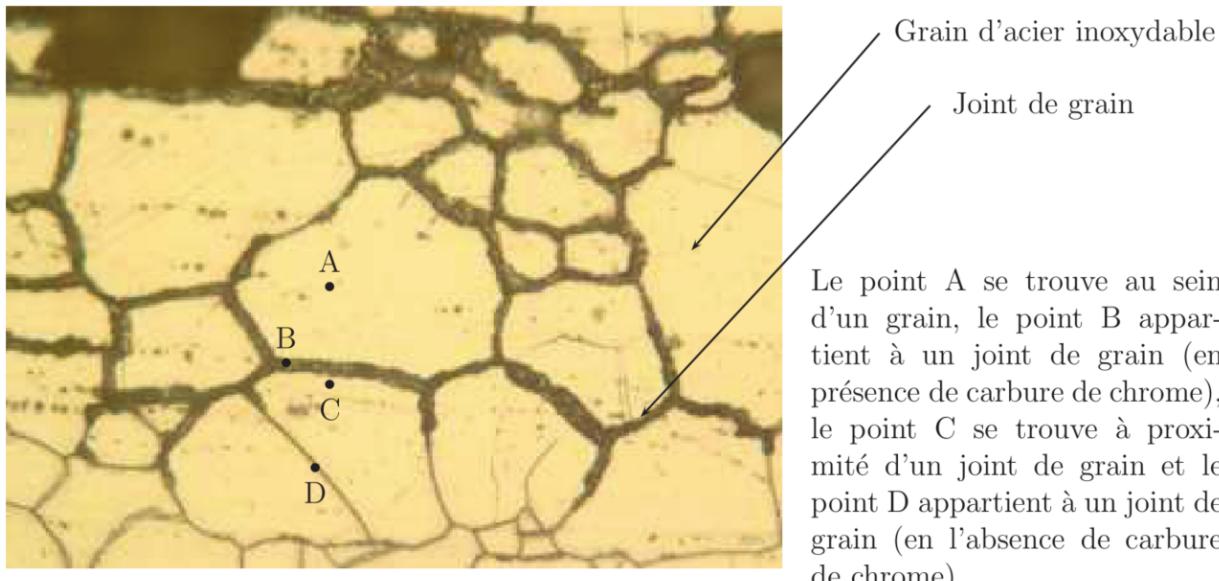


FIGURE 5 – Photographie de la structure d'une pièce en acier inoxydable soumis à la corrosion intergranulaire.

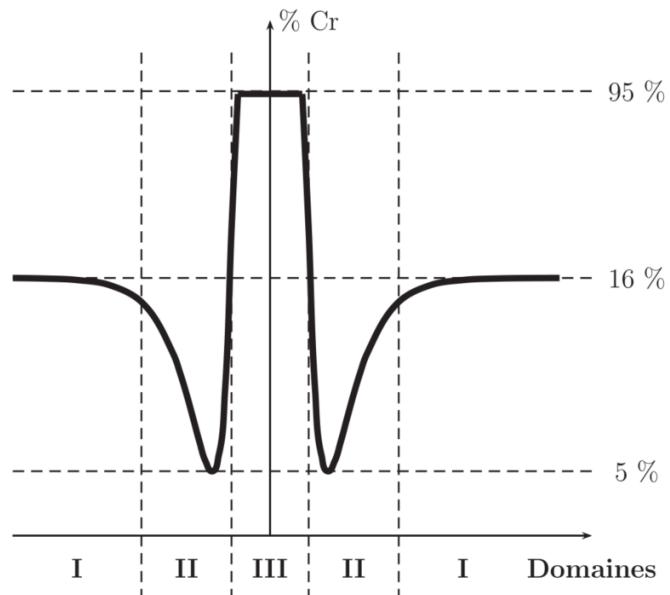
Document 2 : Déchromatisation suite à la précipitation de carbures de chrome

FIGURE 6 – 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).

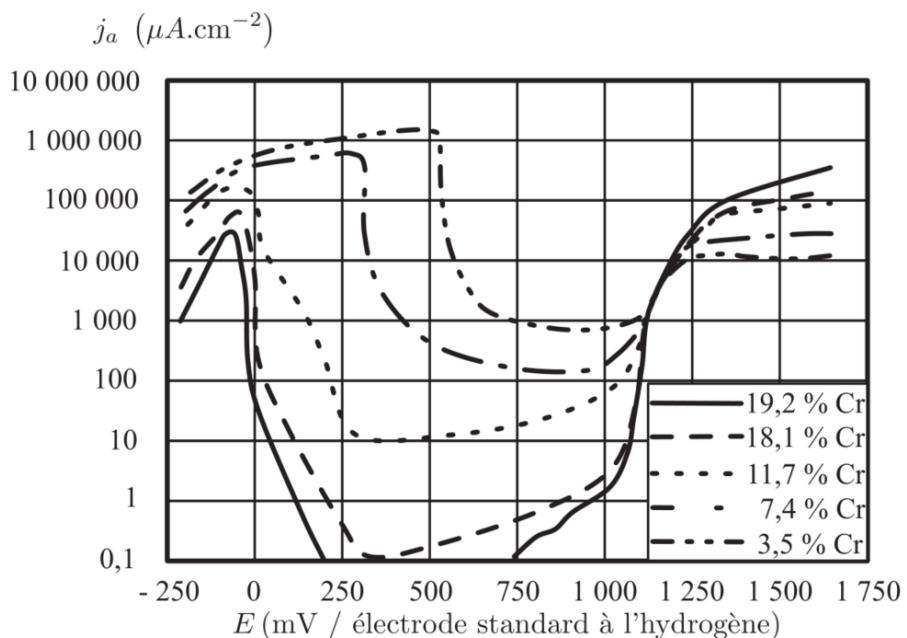
Document 3 : Influence de la teneur en chrome dans un acier inoxydable

FIGURE 7 – 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 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 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 ρ_t .

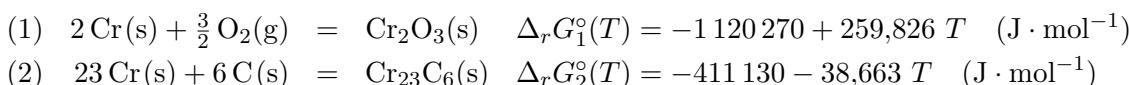
II – Etude thermodynamique de la formation des carbures de chrome

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)
$\Delta_r H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	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 Cr₂₃C₆(s) à partir du sesquioxoyle 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 sesquioxoyle de chrome Cr₂O₃(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 Cr₂₃C₆(s), notée (3), à partir du sesquioxoyle de chrome Cr₂O₃(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 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.

• • • FIN • • •