

Concours commun polytechnique PHYSIQUE-CHIMIE MP 2015

Problème I

Les aciers inoxydables et la corrosion

- I.1. Règles usuelles pour établir une configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.

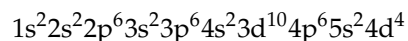
Le principe d'exclusion de Pauli : dans un atome, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

La règle de Klechkowsky permet d'établir la configuration électronique la plus stable pour un édifice polyatomique donné dans son **état fondamental** :

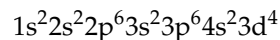
- remplissage par $(n + l)$ croissants (n nombre quantique principal, l nombre quantique secondaire);
- pour $(n + l)$ identiques, remplissage par n croissants.

N.B. : La règle de Hund n'est pas nécessaire pour établir la structure électronique.

- I.2. La structure électronique du molybdène ($Z = 42$) est (si la règle de Klechkowsky est vérifiée)



Le chrome, situé juste au dessus a donc une structure électronique qui se termine en $4s^2 3d^4$:



Son numéro atomique est donc $Z = 24$. Il se situe dans la 4^e ligne et la 6^e colonne du tableau périodique à 18 colonnes.

- I.3. En réalité la configuration se termine en $4s^1 3d^5$. Argument classiquement avancé : stabilisation énergétique lorsqu'une OA est à moitié ou totalement remplie.
- I.4. Deux isotopes sont deux nucléides d'une même élément chimique (même nombre de protons) qui diffèrent par leur nombre de neutrons (même numéro atomique Z mais nombres de masse A différents).

Isotope	^{50}Cr	^{52}Cr	^{53}Cr	^{54}Cr
Nombre de protons	24	24	24	24
Nombre de neutrons	26	28	29	30

- I.5. La masse atomique du chrome à l'état naturel est

$$m_{\text{Cr}} = x_{50}m_{50} + x_{52}m_{52} + x_{53}m_{53} + x_{54}m_{54}$$

où x_A est la fraction molaire du chrome ^ACr de masse atomique m_A .

AN : $m_{\text{Cr}} = 51,996 \text{ uma}$

$$\text{Or } 1 \text{ uma} = \frac{m_{^{12}\text{C}}}{12} = \frac{1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A}$$

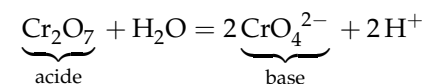
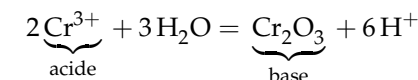
On en déduit la masse molaire atomique du chrome

$$M_{\text{Cr}} = m_{\text{Cr}} N_A = 51,996 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- I.6. 4 degrés d'oxydation différents de l'élément chrome dans les 6 espèces proposées :

Nombre d'oxydation de Cr	0	+II	+III	+VI
Dans l'espèce	Cr	Cr^{2+}	Cr^{3+} et Cr_2O_3	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et CrO_4^{2-}

Il faut aussi identifier les deux couples acide-base :



On classe de bas en haut du diagramme les espèces par nombre d'oxydation croissant de l'élément chrome et de gauche à droite, les espèces par caractère basique croissant.

Donc

Zone	A	B	C	D	E	F
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	CrO_4^{2-}	Cr^{3+}	Cr_2O_3	Cr^{2+}	Cr

- I.7. Avec les conventions habituelles (pression en O_2 et H_2 égales à $p^\circ = 1 \text{ bar}$)
- droite d'équation $E = -0,06\text{pH}$ (en V) relative au couple H^+/H_2 ;
 - droite d'équation $E = 1,23 - 0,06\text{pH}$ (en V) relative au couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$;

- I.8. La zone d'existence du chrome est disjointe de celle de l'eau et aussi de celle de O_2 . Le chrome métallique est donc oxydé aussi bien dans une eau désaérée (en Cr^{3+} ou Cr_2O_3 selon le pH) que dans une eau aérée (en $Cr_2O_7^{2-}$ ou CrO_4^{2-} selon le pH).
- I.9. Le seul solide susceptible de passiver l'acier inoxydable est Cr_2O_3 (qui est bien stable à pH= 6). L'acier inoxydable est alors protégé contre une corrosion ultérieure.
- I.10. Montage à trois électrodes (figure 1).

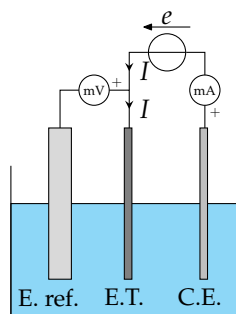
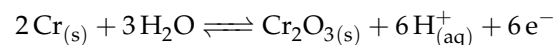


FIGURE 1 – Montage à trois électrodes

Les trois électrodes :

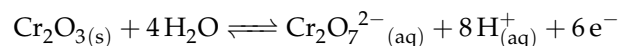
- **E.T. : électrode de travail**, c'est-à-dire l'électrode étudiée. Ici, il s'agit de l'acier inoxydable.
- **C.E. : contre électrode**. Cette électrode est en métal inerte et sert uniquement à assurer la circulation du courant électrique.
- **E. réf. : électrode de référence**. Elle doit être parcourue par un courant d'intensité négligeable pour jouer son rôle de référence (le voltmètre de forte impédance assure ceci). La connaissance du potentiel de cette électrode permet d'accéder à celui de l'électrode de travail grâce à la mesure de la différence de potentiel par le voltmètre.

- I.11. L'acier est passivé pour $0 \leq E \leq 1,2 \text{ V}$ (courant nul). La couche de passivation se forme pour $-0,25 \text{ V} \leq E \leq 0 \text{ V}$:

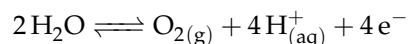


(en deux étapes : le chrome s'oxyde en Cr^{2+} qui s'oxyde ensuite en Cr_2O_3).

- I.12. Dissolution de Cr_2O_3 en $Cr_2O_7^{2-}$ à potentiel trop élevé



et apparition de O_2 gazeux par oxydation de l'eau



- I.13. La zone adjacente au joint de grain est pauvre en chrome (document 1 : « 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. »). Le fer n'est donc pas protégé contre la corrosion dans les zones adjacentes au joint de grain : il s'oxyde en Fe^{2+} (zone **anodique**).

« Le cœur du grain reste passif : il se forme ainsi une pile de corrosion. » (doc. 1). Le joint de grain ou le cœur du grain jouent le rôle de **cathode** (figure 2 où le joint de grain est la cathode). Dans ces zones, le dioxygène est réduit en H_2O . Il peut aussi y avoir réduction de H^+ en H_2 .

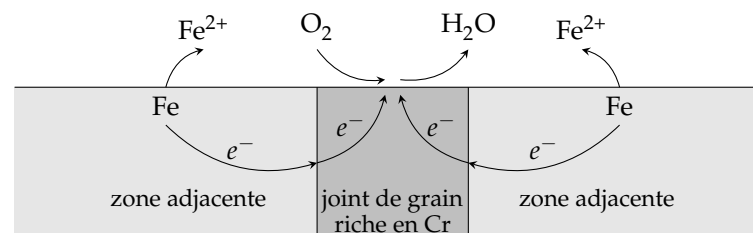


FIGURE 2

- I.14. • A : zone I, teneur normale en chrome au cœur du grain.
• B : zone III, forte teneur en chrome dans le joint de grain.
• C : zone II, zone adjacente au joint de grain, pauvre en chrome.
- I.15. $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

La corrosion de ξ moles de fer s'accompagne d'un courant

$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{2\xi e N_A}{\Delta t} = \frac{2\xi \mathcal{F}}{\Delta t}$$

La masse de fer oxydé est donc

$$m = M_{Fe}\xi = M_{Fe} \frac{I\Delta t}{2\mathcal{F}}$$

et donc l'épaisseur de fer oxydé est

$$\delta = \frac{m}{S\rho_{acier}} = \frac{M_{Fe}j_a\Delta t}{2\mathcal{F}\rho_{acier}}$$

- I.16. Le doc. 3 permet d'estimer j_a pour un acier à 16% de chrome (évaluation approximative car le document ne fournit pas de courbe¹ pour une teneur en chrome de 16%!).

1. le rapport de jury précise une erreur de légende pour la figure 5 : il faut remplacer 18,1% par 16,1%...

Pour $E = 750 \text{ mV}$, on estime j_a à environ $10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (ou $0,1 \times 10^{2/3} = 0,5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ soit moitié moins avec la bonne légende!).

On en déduit alors $\delta \approx 5 \mu\text{m}$ (ou $\delta \approx 2,5 \mu\text{m}$ avec la bonne légende).

I.17. Si $\delta = 100 \mu\text{m}$ au bout de 4000 heures, cela signifie que $j_a \approx 20 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ce qui correspond à une teneur en chrome d'environ 12% d'après le doc. 3.

I.18. La figure 3 donne une représentation de la maille de carbure de titane. Un site octaédrique a été représenté (celui qui est situé au centre de la maille). Les milieux des arêtes sont aussi des sites octaédriques qui sont partagés entre 4 mailles. Il y a donc $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ sites octaédriques donc 4 atomes de carbone par maille.

Il y a également 4 atomes de titane par maille : $8 \times \frac{1}{8} = 1$ aux sommets et $6 \times \frac{1}{2} = 3$ au milieu de chaque face.

La stoechiométrie du cristal est donc 1 : 1 (TiC).

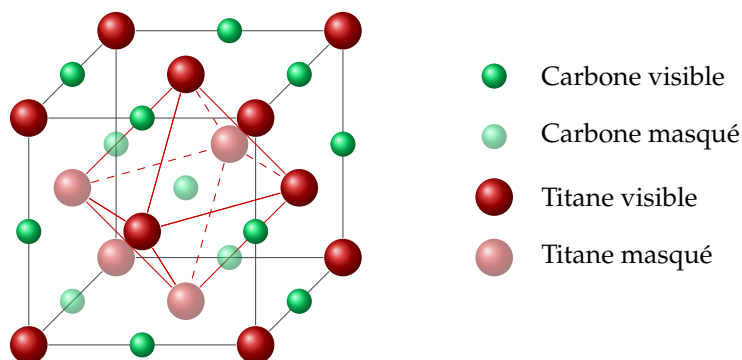


FIGURE 3

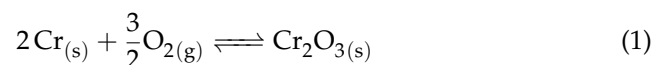
I.19. En supposant contact entre un atome de carbone et un atome de titane plus proche voisin, $a = 2(r_{\text{Ti}} + r_{\text{C}}) = 444 \text{ pm}$.

On vérifie que les atomes de titane ne sont pas en contact car $4r_{\text{Ti}} = 580 \text{ pm}$ qui est bien inférieur à $a\sqrt{2} = 628 \text{ pm}$.

I.20. La masse volumique du carbure de titane est

$$\rho_{\text{TiC}} = \frac{4(M_{\text{Ti}} + M_{\text{C}})}{N_A a^3} = 4,6 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

I.21.

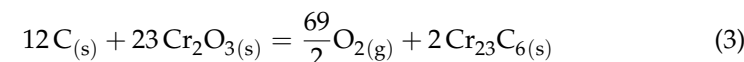


$$K_1^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}\right) = 2,49 \times 10^{32} \text{ à } T = 1273 \text{ K.}$$

De $K_1^\circ = \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{O}_2}^{\text{eq}_1}}\right)^{3/2}$, on déduit la pression en dioxygène à l'équilibre

$$p_{\text{O}_2}^{\text{eq}_1} = p^\circ (K_1^\circ)^{-2/3} = 2,5 \times 10^{-22} \text{ bar}$$

I.22.



I.23. $\Delta_r G_3^\circ = 2\Delta_r G_2^\circ - 23\Delta_r G_1^\circ = 2,49440 \times 10^7 - 6053,32T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$.

À 1273 K, $\Delta_r G_3^\circ(1273 \text{ K}) = 17,2381 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et

$$K_3^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_3^\circ}{RT}\right) = \exp(-1629) \ll 1$$

La pression en dioxygène à l'équilibre est donc

$$p_{\text{O}_2}^{\text{eq}_3} = p^\circ (K_3^\circ)^{2/69} = 3,1 \times 10^{-21} \text{ bar}$$

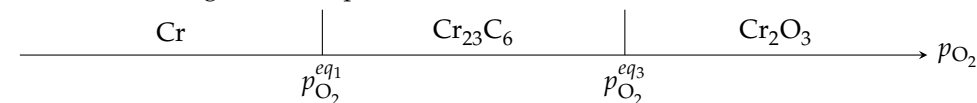
I.24. L'enthalpie standard de réaction

$$\Delta_r H_3^\circ = 2\Delta_r H_2^\circ - 23\Delta_r H_1^\circ = 2,5 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

est positive. La loi de Van't Hoff nous assure alors que la constante d'équilibre est une fonction croissante de la température. On favorise ainsi la réduction de Cr_2O_3 par le carbone graphite en augmentant la température.

I.25. En imposant une pression en dioxygène supérieure à sa valeur à l'équilibre (3), on impose un quotient réactionnel supérieur à la constante d'équilibre et donc une enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_3$ positive. La réaction (3) avance alors dans le sens indirect. C'est Cr_2O_3 qui est stable à cette température et sous cette pression.

I.26. À 1273 K, le diagramme de prédominance est le suivant



La pression en O_2 dans l'air est de l'ordre de $0,2 \text{ bar} \gg p_{\text{O}_2}^{\text{eq}_3}$. C'est donc Cr_2O_3 qui est stable et qui permet la passivation de l'acier inoxydable.

Problème II

Autour de l'eau

Partie II.A. Propriétés physiques de l'eau

II. 1. Quelques propriétés de la glace.

II. 1.a. Le point triple est noté $\mathcal{T}$ et le point critique C .

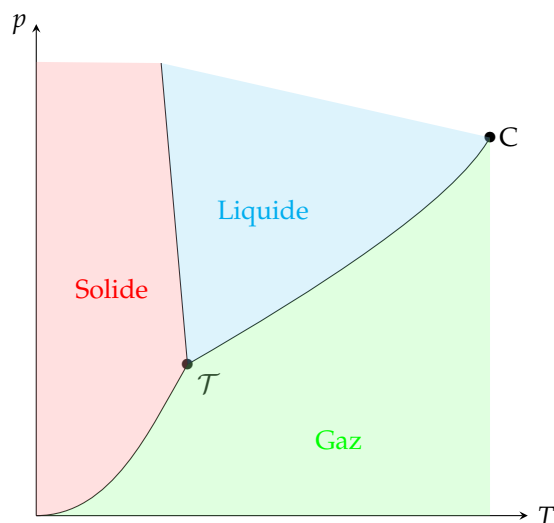


FIGURE 4 – Diagramme de phase de l'eau

II. 1.b. Le système

$$\begin{cases} aT_0 + b = p_0 \\ aT_T + b = p_T \end{cases}$$

donne

$$\begin{cases} a = \frac{p_0 - p_T}{T_0 - T_T} = -1,01 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1} \\ b = \frac{p_T T_0 - p_0 T_T}{T_0 - T_T} = 2,75 \times 10^9 \text{ Pa} \end{cases}$$

II. 1.c. Soit un patineur de masse $m = 80 \text{ kg}$ patinant sur un seul pied. La surface de contact du patin avec la glace est un rectangle de longueur 25 à 30 cm et de largeur $\ell \approx 5 \text{ mm}$. L'aire de ce rectangle est donc de l'ordre de

$S = 15 \text{ cm}^2$. La pression exercée sur la glace est alors

$$p \approx \frac{mg}{S} \approx 5 \times 10^5 \text{ Pa}$$

(la force exercée par le patin sur la glace est $m\vec{g}$ dans le cas où le centre de masse du patineur n'a pas d'accélération verticale).

La pression d'équilibre solide-liquide à -5°C est donnée par la courbe de fusion d'équation $p = aT + b$. On trouve $p_{eq} = 4,2 \times 10^7 \text{ Pa}$ très supérieure à celle exercée par le patin sur la glace. Pour $p \approx 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ à -5°C , la glace est solide : la pression exercée par le patin n'est pas suffisante pour faire fondre la glace.

Le filet d'eau se forme certainement à cause du travail des forces de frottement. Un transfert thermique permet un échauffement local provoquant la liquéfaction de la glace.

II. 2. Quelques propriétés de la vapeur d'eau

II. 2.a. La loi des gaz parfaits $pV = nRT$ devient avec le volume massique v :

$$pv = \frac{RT}{M}$$

II. 2.b.

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2 M} \Rightarrow \chi_{T,GP} = \frac{RT}{p^2 v M} = \frac{1}{p}$$

II. 3.

II. 3.a. Affirmation [1] : « les isothermes sont des droites horizontales ». Effectivement, la loi des gaz parfaits donne pv constant si T est constante ce qui donne bien des horizontales en diagramme d'Amagat.

Affirmation [3] : « pv est une fonction de p qui présente un minimum. Au voisinage de ce minimum, pv varie peu et le fluide se comporte comme un gaz parfait ». Au voisinage du minimum, sur un intervalle de pression restreint, on peut considérer pv comme constant **sur une isotherme** : il s'agit donc bien d'un comportement local de gaz parfait.

II. 3.b. $\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_T = v + p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ donc

$$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_T = 1 - p\chi_T = 1 - \frac{\chi_T}{\chi_{T,GP}}$$

Affirmation [2] : « à très haute température, $p v$ est une fonction croissante de p » se traduit par $\frac{1}{v} \left(\frac{\partial(pv)}{\partial p} \right)_T > 0$ donc par $1 - \frac{\chi_T}{\chi_{T,GP}} > 0$. On obtient donc bien $\chi_T < \chi_{T,GP}$: « le fluide est moins compressible qu'un gaz parfait ».

Partie II.B. Échangeur thermique

II. 4. Bilan d'enthalpie

- II. 4.a. $d_k h_k$ est l'enthalpie entrante par unité de temps à l'entrée k .
 $d'_k h'_k$ est l'enthalpie sortante par unité de temps à la sortie k' .

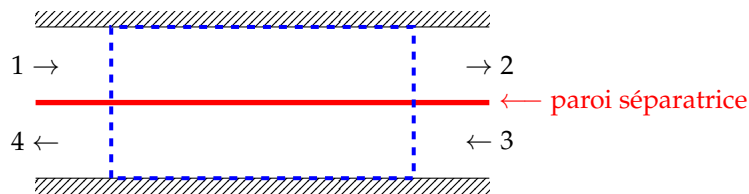


FIGURE 5 – Échangeur

- II. 4.b. Le système étudié (délimité par les pointillés bleus sur la figure 5) est un système ouvert (eau glycolée et eau sanitaire en écoulement stationnaire). Le milieu extérieur à ce système ne fournit ni puissance mécanique (pas de partie mobile) ni puissance thermique (canalisations calorifugées).

On en déduit

$$(d_4 h_4 + d_2 h_2) - (d_1 h_1 + d_3 h_3) = 0$$

Les écoulements sont stationnaires donc $d_1 = d_2 = d_g$ et $d_3 = d_4 = d_e$.

De plus, $h_2 - h_1 = c_g (T_2 - T_1)$ et $h_4 - h_3 = c_e (T_4 - T_3)$.

On en déduit

$$d_e c_e (T_4 - T_3) + d_g c_g (T_2 - T_1) = 0$$

- II. 4.c.

$$d_e = 13,1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

II. 5. Bilan d'entropie

- II. 5.a. En régime stationnaire d'écoulements,

$$\sum_{k' \in \text{sortie}} d_{k'} s_{k'} - \sum_{k \in \text{entrée}} d_k s_k = \frac{\delta S_{\text{ech}}}{dt} + \frac{\delta S_{\text{cr}}}{dt}$$

où $d_k s_k$ est l'entropie entrante par unité de temps à l'entrée k et $d'_k s'_k$ est l'entropie sortante par unité de temps à la sortie k' .

$\frac{\delta S_{\text{ech}}}{dt}$ est l'entropie reçue par le système ouvert par unité de temps lors des échanges thermiques et $\frac{\delta S_{\text{cr}}}{dt}$ est l'entropie créée par unité de temps pour le même système.

- II. 5.b. En prenant le même système qu'en II.4.b., $\frac{\delta S_{\text{ech}}}{dt} = 0$ (aucun transfert thermique).

$$d_e (s_4 - s_3) + d_g (s_2 - s_1) = 0 + \frac{\delta S_{\text{cr}}}{dt}$$

Sachant que $s_4 - s_3 = c_e \ln \left(\frac{T_4}{T_3} \right)$ et $s_2 - s_1 = c_g \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$, il vient

$$\frac{\delta S_{\text{cr}}}{dt} = d_e c_e \ln \left(\frac{T_4}{T_3} \right) + d_g c_g \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

AN : $\frac{\delta S_{\text{cr}}}{dt} = 2,81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ On trouve bien une entropie créée positive qui traduit l'irréversibilité des transferts thermiques entre les deux fluides, l'un étant plus chaud que l'autre.

Partie II.C. Isolation thermique d'une canalisation d'eau

- II. 6. $P_{\text{th}} = \iint \vec{j}_Q \cdot d\vec{S} = h (T_i - T_0) 2\pi r_i L$ est la puissance fournie par la canalisation au fluide extérieur.

- II. 7. La puissance fournie (et non « échangée ») par l'isolant au fluide extérieur par conducto-convection est

$$P_{\text{th, isolant}} = h (T_e - T_0) 2\pi r_e L$$

- II. 8. II. 8.a. En appliquant le premier principe à la couche cylindrique de rayon intérieur r et de rayon extérieur $r + dr$:

$$\frac{\partial(\delta U)}{\partial t} = P_{\text{cond}}(r) - P_{\text{cond}}(r + dr)$$

En régime stationnaire, $\frac{\partial(\delta U)}{\partial t} = 0$; on en déduit que P_{cond} est indépendante de r .

- II. 8.b. Par continuité de la puissance thermique, la puissance thermique conductive en r_e^- (c'est-à-dire P_{cond}) est égale à la puissance thermique conducto-convective en r_e^+ (c'est-à-dire $P_{\text{th, isolant}}$) :

$$P_{\text{cond}} = P_{\text{th, isolant}}$$

- II. 8.c. Loi de Fourier : $\vec{j}_{\text{cond}}(r) = -\lambda \frac{dT}{dr} \vec{e}_r$ puisqu'ici $\vec{\text{grad}}T = \frac{dT}{dr} \vec{e}_r$.
On en déduit

$$P_{\text{cond}} = -\lambda \frac{dT}{dr} 2\pi r L$$

- II. 8.d.

$$P_{\text{cond}} = P_{\text{th, isolant}} \Rightarrow -\lambda \frac{dT}{dr} 2\pi r L = h(T_e - T_0) 2\pi r_e L$$

donc

$$\frac{dT}{dr} = \frac{hr_e}{\lambda r} (T_0 - T_e)$$

- II. 8.e. Par intégration entre $r = r_i$ ($T = T_i$) et r ($T = T(r)$) :

$$T(r) = T_i + \frac{hr_e}{\lambda} (T_0 - T_e) \ln\left(\frac{r}{r_i}\right)$$

- II. 8.f. $T_e = T(r_e) = T_i + \frac{hr_e}{\lambda} (T_0 - T_e) \ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)$

Posons $K = \frac{hr_e}{\lambda} \ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)$ ainsi $T_e = T_i + K(T_0 - T_e)$. On en déduit

$$T_e = \frac{T_i + KT_0}{1 + K} = T_0 + \frac{T_i - T_0}{1 + K}$$

II. 9. $\frac{P_{\text{th}}}{P_{\text{th, isolant}}} = \frac{T_i - T_0}{T_e - T_0} \frac{r_i}{r_e}$.
or $\frac{T_i - T_0}{T_e - T_0} = 1 + K$.

On en déduit $\frac{P_{\text{th}}}{P_{\text{th, isolant}}} = (1 + K) \frac{r_i}{r_e}$.

En posant $x = r_e/r_i$ et $\alpha = hr_i/\lambda$, il vient alors

$$\frac{P_{\text{th}}}{P_{\text{th, isolant}}} = \frac{1}{x} + \alpha \ln(x)$$

- II. 10. L'isolant présente un intérêt si $\frac{P_{\text{th}}}{P_{\text{th, isolant}}} > 1$ pour $r_e > r_i$ (ou $x > 1$).

- II. 10.a. La figure 11 de l'énoncé montre que pour $x > 1$, $\frac{1}{x} + \alpha \ln(x)$ est une fonction croissante de x à partir de la valeur $x = 1$. On a donc toujours $P_{\text{th, isolant}} < P_{\text{th}}$ quelle que soit l'épaisseur d'isolant. Le polyuréthane isole quelle que soit son épaisseur.

- II. 10.b. la figure 12 monte un comportement différent. Pour $x \in [1; 60]$, $\frac{P_{\text{th}}}{P_{\text{th, isolant}}} \leq 1$ donc ajouter du plâtre augmente la puissance cédée par l'eau à l'air ambiant : l'eau se refroidit alors plus vite qu'en l'absence de plâtre.

C'est seulement pour $x > 60$, soit $r_e > 60r_i$ que $P_{\text{th, isolant}} < P_{\text{th}}$. Il faut donc une valeur minimale de r_e égale à $r_{e, \text{min}} = 120 \text{ cm}$! Peu réaliste !

C'est la résistance conducto-convective qui diminue avec r_e qui est responsable de ce cas de figure.

- II. 10.c. Soit $f(x) = \frac{1}{x} + \alpha \ln x$.

$$f'(x) = \frac{\alpha x - 1}{x^2}$$

$$f'(x_m) = 0 \Leftrightarrow x_m = \frac{1}{\alpha}$$

- II. 10.d. La figure 12 montre que $x_m \approx 4$. On en déduit $\frac{hr_i}{\lambda_2} = \frac{1}{4}$ donc

$$\lambda_2 = 4hr_i = 0,24 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$