

**CONCOURS COMMUNS
POLYTECHNIQUES****EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE MP****PHYSIQUE - CHIMIE****Durée : 4 heures**

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les calculatrices sont

autorisées

Le sujet est constitué de deux problèmes portant sur le programme de physique-chimie. NB : toute démonstration illisible ou incompréhensible sera considérée comme fausse.

PROBLEME I. Les aciers inoxydables et la corrosion

Ce problème s'articule autour du rôle du chrome dans la corrosion intergranulaire et se divise en trois parties. La partie I.A traite de quelques propriétés atomiques de l'élément chrome. La partie I.B, composée de trois sous-parties indépendantes, propose l'étude du processus de corrosion intergranulaire. Enfin, la dernière partie 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.

Partie I.A. Autour de l'élément chrome

Données :

- numéro atomique du molybdène Mo : $Z = 42$,
- $M(^{12}\text{C}) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$,
- nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

I.1. Rappeler les règles quantiques usuelles pour établir une configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.

I.2. Le chrome Cr se situe juste au-dessus du molybdène Mo dans la classification périodique des éléments. Déduire, en suivant les règles quantiques précédentes, la configuration électronique de l'atome dans son état fondamental et son numéro atomique Z . A quelle ligne et à quelle colonne de la classification périodique des éléments appartient le chrome ?

I.3. En réalité, la configuration électronique du chrome dans son état fondamental fait exception à l'une des règles de remplissage et se termine par $ns^1(n-1)d^5$. Justifier simplement ce comportement particulier.

Le chrome existe sous plusieurs formes isotopiques dont les plus abondantes sont données dans le tableau ci-dessous :

Isotope	^{50}Cr	^{52}Cr	^{53}Cr	^{54}Cr
Abondance naturelle (%)	4,35	83,79	9,50	2,36
Masse atomique (u.m.a)	49,946	51,941	52,941	53,939

I.4. Définir le mot isotope. Donner la composition du noyau atomique de chacun des isotopes cités.

I.5. Calculer la masse atomique du chrome à l'état naturel. En déduire la valeur de la masse molaire atomique du chrome naturel en u.m.a sachant que l'unité de masse atomique (u.m.a) représente $1/12$ de la masse d'un atome de carbone $^{12}_6\text{C}$.

Partie I.B. Corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable

Données :

- à 298 K, on prendra: $(RT/F)\ln x = 0,06 \log x$ en volt (V),
- potentiels standards par rapport à l'électrode standard à hydrogène à 298 K :

- $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$,
- nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,
- charge électrique élémentaire $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$,
- masse volumique $\rho_{\text{acier}} = 8,0 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$,
- rayons atomiques

Atome	Ti	C
Rayons (pm)	146	77

Couples	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq.})/\text{H}_2(\text{g})$
E° (V)	1,23	0,00

- masses molaires atomiques

Atome	Ti	C	Fe
Masse molaire (g.mol^{-1})	47,9	12,0	55,6

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 %.

Corrosion généralisée et acier inoxydable

La figure 1, page 4, présente un diagramme simplifié potentiel - pH du chrome à 298 K. La concentration des espèces dissoutes étant de 1 mol.L^{-1} , ce dernier fait intervenir 6 espèces :

Cr(s), Cr²⁺

(aq.), Cr³⁺

(aq.) Cr₂O₃(s), Cr₂O₂⁻

7 (aq.) et CrO₄²⁻

4 (aq.).

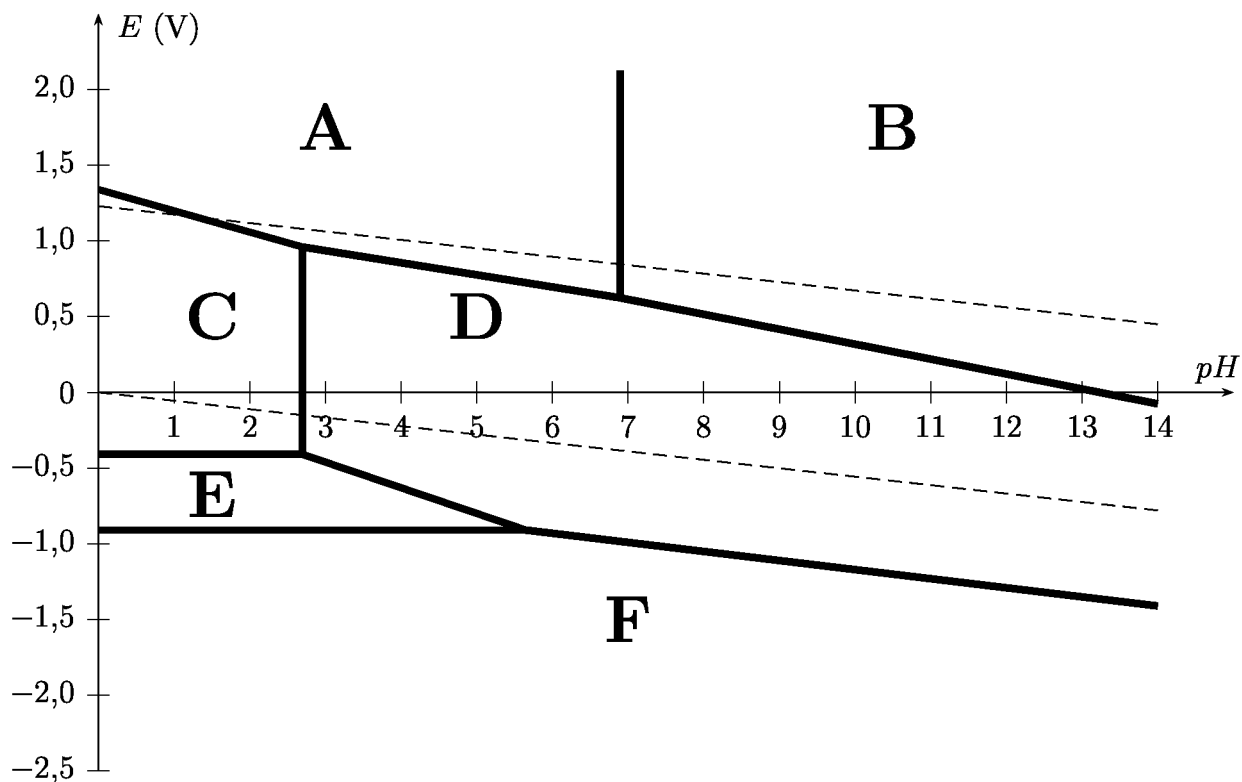


FIGURE 1 – Diagramme simplifié potentiel - pH du chrome à 298 K.

I.6. Indiquer pour chacun des domaines (A, B, C, D, E, F) du diagramme l'espèce chimique correspondante.

I.7. 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.

I.8. 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.

I.9. 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, page 5) sur laquelle 3 zones se distinguent nettement : une zone de corrosion, une zone de passivation et une zone dite transpassive.

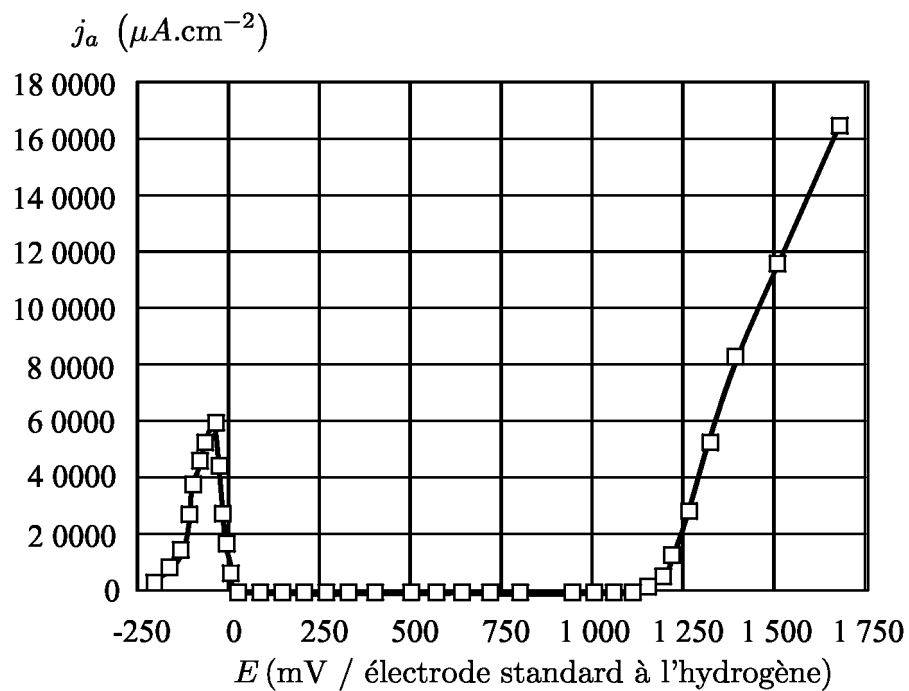


FIGURE 2 – Courbe intensité-potentiel $j_a = f(E)$ de l'acier inoxydable étudié en milieu acide. La teneur massique en chrome est de 16,1 %.

I.10. 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.

I.11. 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.

I.12. Dans la zone transpassive, la couche de passivation commence à se dissoudre et un dégagement gazeux peut également être observé. Interpréter ces faits expérimentaux.

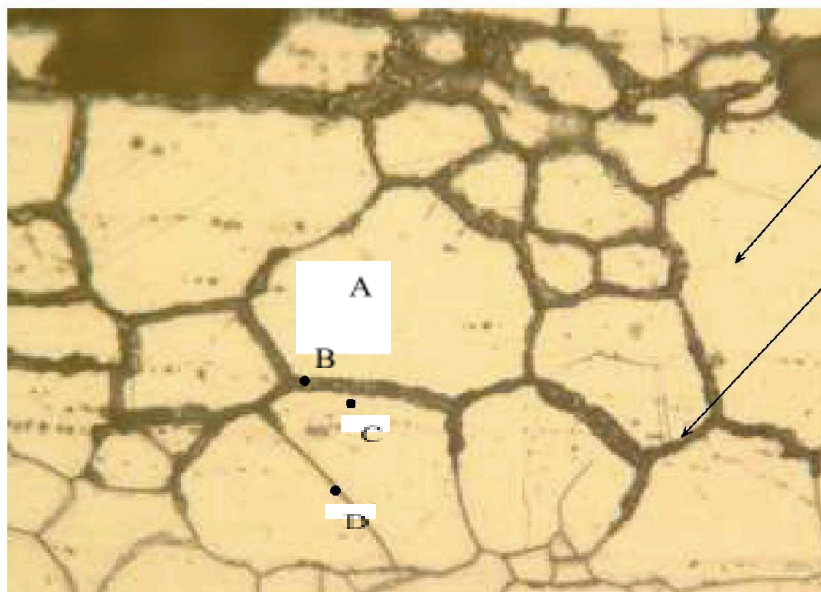
Rôle du chrome dans la corrosion intergranulaire

Document n°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 1 050 °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 n° 2 - Représentation de la déchromatisation aux joints de grain par suite de la précipitation de carbures de chrome

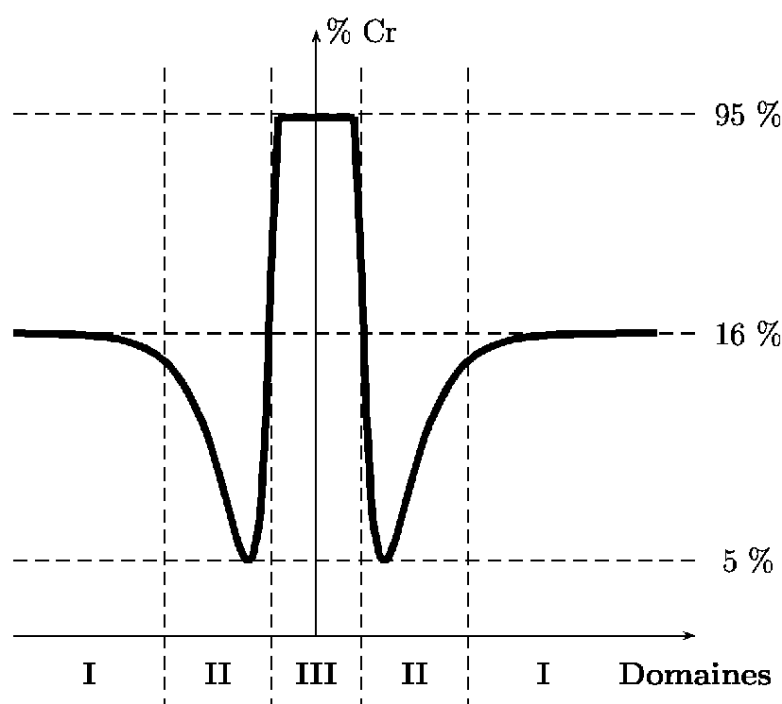


FIGURE 4 – Evolution de la teneur en chrome dans une pièce d'acier inoxydable soumis à la corrosion intergranulaire (échelle des ordonnées non respectée).

Document n° 3 - Influence de la teneur en chrome dans un acier inoxydable

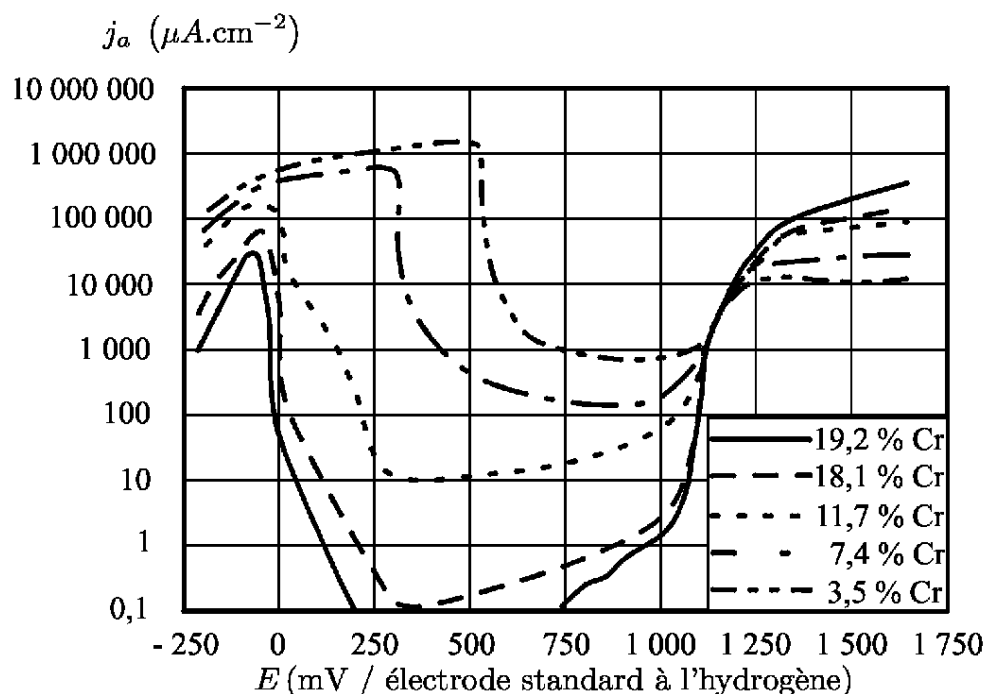


FIGURE 5 – Courbes intensité-potentiel $j_a = f(E)$ d'aciers inoxydables en milieu aqueux acide en fonction de leur teneur en chrome. L'échelle utilisée sur l'axe des ordonnées est logarithmique.

Document n° 4 - Utilisation d'une échelle logarithmique

Pour lire des valeurs sur une échelle logarithmique, on procède de la manière suivante :

- soit L la distance (cm, mm, m, ...) entre deux graduations (1 à 10, 10 à 100, ...),
- soit ℓ la distance (cm, mm, m, ...) de la graduation de gauche au point qui vous intéresse.

On calcule désormais le terme $10^{\ell/L}$. En multipliant par la graduation de gauche (1, 10, 100, ...) par $10^{\ell/L}$, on trouve la valeur du point recherché.

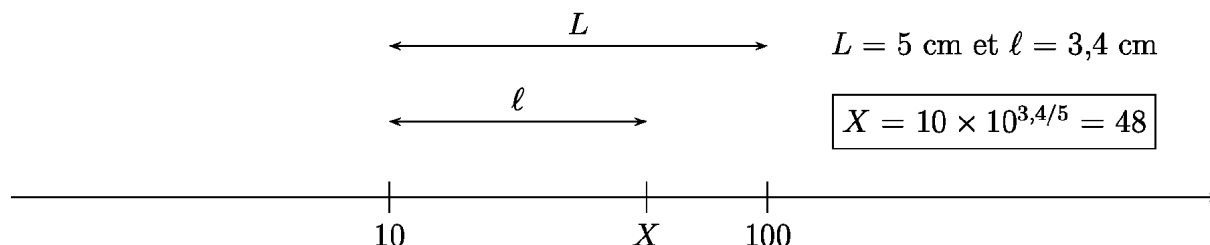


FIGURE 6 – Lecture sur une échelle logarithmique.

I.13. 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.

I.14. A quel(s) domaine(s) de la figure 4 (document n° 2, page 7) appartiennent les points A, B et C relatifs au document n° 1 (page 6) ? Justifier succinctement.

On souhaite fabriquer une pièce dont la durée de service en milieu acide est estimée à 4 000 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 concernés lors de l'étude :

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

I.171897648. Exprimer l'épaisseur de fer dissout notée S en fonction notamment de la densité de courant anodique j_a , de la masse volumique de l'acier ρ_{acier} , de la durée de fonctionnement Δt et de la masse molaire du fer M_{Fe} . On supposera que le fer s'oxyde en ions fer II et la masse de fer oxydée sera assimilée à celle de l'acier.

I.171897649. Calculer alors l'épaisseur S de la couche attaquée après 4 000 heures de fonctionnement pour l'acier inoxydable étudié.

I.171897650. Sachant qu'une pièce en acier inoxydable n'est plus utilisable si l'épaisseur de la couche attaquée est de l'ordre de 100 μm , vérifier que la teneur en chrome de celle-ci est inférieure à 12 %.

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 (1 000 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.

I.18. Donner une représentation de la maille du carbure de titane. En déduire la stœchiométrie de ce composé.

I.19. Calculer le paramètre de maille idéal a de la structure considérée.

I.20. Exprimer puis calculer la masse volumique du carbure de titane ρ .

Partie I.C. Etude thermodynamique de la formation des carbures de chrome

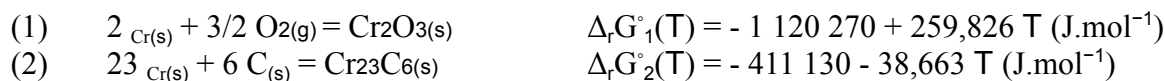
Données :

- $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$,
- Grandeurs thermodynamiques :

Composés	C(s)	$\text{O}_2(\text{g})$	CO(g)	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	0	- 110,5	- 393,5
$S_m^\circ (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	5,7	205,0	197,6	213,6

où $\Delta_f H^\circ$ et S_m° sont respectivement l'enthalpie molaire standard de formation et l'entropie molaire standard des espèces considérées à 298 K supposées indépendantes de la température.

On se propose de déterminer les conditions de pression nécessaires pour obtenir du chrome Cr(s) ou du carbure de chrome $\text{Cr}_{23}\text{C}_6(\text{s})$ à partir du sesquioxyde de chrome $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$, à 1 273 K et en présence de carbone graphite. On considère pour cela les équilibres suivants :



I.21. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique K_1 à 1 273 K de la réaction de formation du sesquioxyde de chrome $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$. En déduire la pression de dioxygène $p_{\text{O}_2}^{\text{eq1}}$ à l'équilibre.

I.22. Ecrire la réaction de formation du carbure de chrome $\text{Cr}_{23}\text{C}_6(\text{s})$, notée (3), à partir du sesquioxyde de chrome $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ et du carbone graphite C(s) .

I.23. Etablir l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_3(T)$ et la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique K_3 à 1 273 K. En déduire la pression de dioxygène $p_{\text{eq}_3 \text{O}_2}$ à l'équilibre.

I.171899520. Quelle est l'influence de la température sur la réduction du sesquioxyde de chrome $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ par le carbone graphite $\text{C}(\text{s})$?

I.171899521. 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.

I.171899522. 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.

PROBLEME II. Autour de l'eau

Ce problème comporte trois parties s'articulant autour d'un thème commun : l'eau.

Dans la première partie du problème, on s'intéresse à quelques propriétés générales de l'eau. Dans la seconde partie, on étudie un échangeur, organe présent dans de nombreuses installations utilisant les propriétés thermiques de l'eau. Dans la troisième partie, on cherche à isoler une canalisation d'eau des pertes thermiques.

NB : il est recommandé de parcourir l'intégralité du problème avant de commencer. Les parties étant indépendantes les unes des autres, elles peuvent être abordées dans un ordre quelconque.

Partie II.A. Propriétés physiques de l'eau

II.1. Quelques propriétés de la glace

II.1.a. Dessiner le diagramme de phase $p(T)$ de l'eau en plaçant les domaines solide, liquide et gaz ainsi que les points triple et critique.

II.1.b. On donne:

— les coordonnées du point triple de l'eau : $T_\tau = 273,16 \text{ K}$; $p_\tau = 611 \text{ Pa}$;

— la pression de fusion à $T_0 = 273,15 \text{ K}$: $p_0 = 101\,325 \text{ Pa}$.

En assimilant la courbe de fusion de l'eau à une droite d'équation $p_{\text{fus(en)}} (\text{MPa}) = a \times T + b$, déterminer les expressions de a et b en fonction de p_τ , p_0 , T_τ et T_0 ainsi que leur valeur numérique.

II.1.c. Application: la glace d'une patinoire est à -5°C . La pression exercée par un patineur est-elle suffisante pour former un film de liquide sur lequel les patins vont glisser? On attend une réponse se basant sur un raisonnement quantitatif, mettant en jeu des ordres de grandeur réalistes. Le cas échéant, expliquer qualitativement par quel(s) phénomène(s) physique(s) se forme le film d'eau liquide.

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

II.2.a. Donner l'équation d'état des gaz parfaits qui relie la pression p , le volume massique v , la masse molaire M , la température T et la constante des gaz parfaits R .