

Epreuve Physique Chimie

La calculatrice est autorisée

10 Février 2021 8h30-12h30

Les aciers inoxydables et la corrosion

Ce problème s'articule autour du rôle du chrome dans la corrosion intergranulaire. 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.

Autour de l'élément chrome

Données :

- numéro atomique du molybdène Mo : $Z = 42$,
 - $M(^{12}\text{C}) = 12,0 \text{ g/mol}$,
 - nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
1. Rappeler les règles quantiques usuelles pour établir une configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.
 2. Le chrome Cr se situe juste au-dessus du molybdène Mo dans la classification périodique des éléments. Dédurre, 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 ?
 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

4. Définir le mot isotope. Donner la composition du noyau atomique de chacun des isotopes cités.
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 $^{12}_6\text{C}$.

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 :

Couples	$O_{2(g)}/H_2O$	$H_3O^+_{(aq.)}/H_{2(g)}$
E° (V)	1,23	0,00

- $R = 8,314 \text{ J}/(\text{K.mol})$,
- nombre d'Avogadro $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$,
- charge électrique élémentaire $e = 1,60.10^{-19} \text{ C}$,
- masse volumique $\rho_{acier} = 8,0.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$,
- rayons atomiques

Atome	Ti	C
Rayons (pm)	145	77

- masses molaires atomiques

Atome	Ti	C	Fe
Masse molaire (g/mol)	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 suivante, présente un diagramme simplifié potentiel - pH du chrome à 298 K. La concentration des espèces dissoutes étant de 1 mol/L, ce dernier fait intervenir 6 espèces :

$Cr(s)$, $Cr^{2+}_{(aq.)}$, $Cr^{3+}_{(aq.)}$, $Cr_2O_3(s)$, $Cr_2O_7^{2-}_{(aq.)}$ et $CrO_4^{2-}_{(aq.)}$.

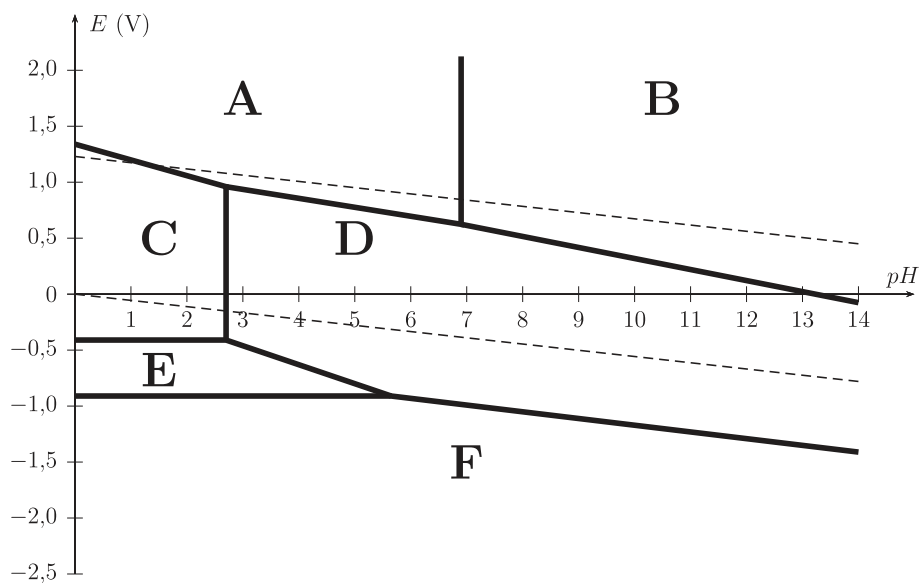


FIGURE – Diagramme simplifié potentiel - pH du chrome à 298 K.

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

L'étude des courbes i-E associée à l'étude de ce diagramme permet de mettre en évidence les phénomènes de corrosion intergranulaire. Cet effet explique le risque de corrosion d'un acier inoxydable en cas d'hétérogénéité de la fraction molaire en chrome dans les grains composant l'acier. Cette hétérogénéité peut être due à plusieurs facteurs : changement de structure cristallographique entre grain, diffusion des atomes de chrome dans l'acier, précipitation de carbures de chrome.

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.

8. Donner une représentation de la maille du carbure de titane. En déduire la stoechiométrie de ce composé.
9. Calculer le paramètre de maille idéal a de la structure considérée.
10. Exprimer puis calculer la masse volumique du carbure de titane ρ .

Etude thermodynamique de la formation des carbures de chrome

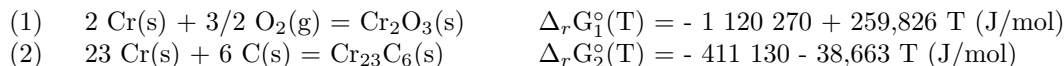
Données :

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

Composés	C(s)	O ₂ (g)	CO(g)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	0	0	-110,5	-393,5
S_m° (J.mol ⁻¹ .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 :



11. 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 $p_{\text{O}_2}^{eq1}$ à l'équilibre.
12. Écrire 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) .
13. Etablir l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_3^\circ(\text{T})$ et la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique K_3 à 1 273 K. En déduire la pression de dioxygène $p_{\text{O}_2}^{eq3}$ à l'équilibre.
14. 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 C(s) ?
15. 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.
16. 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.

Autour de l'eau

Propriétés physiques de l'eau

Quelques propriétés de la glace

17. Dessiner le diagramme de phase $p(\text{T})$ de l'eau en plaçant les domaines solide, liquide et gaz ainsi que les points triple et critique.
18. On donne :
 - les coordonnées du point triple de l'eau : $T_T = 273,16 \text{ K}$; $p_T = 611 \text{ Pa}$;
 - 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 $p_{fus}(\text{en MPa}) = a \times T + b$, déterminer les expressions de a et b en fonction de p_T , p_0 , T_T et T_0 ainsi que leur valeur numérique.

19. Application : la glace d'une patinoire est à $-5 \text{ }^\circ\text{C}$. 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.

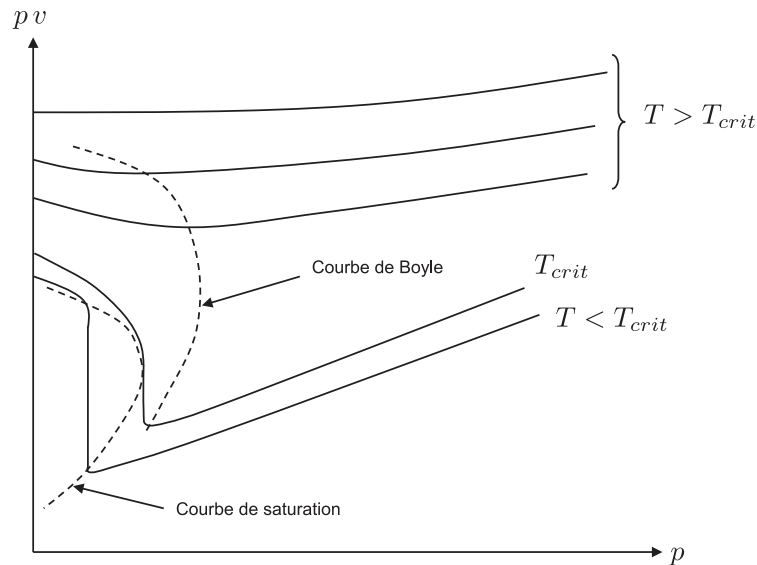
Quelques propriétés de la vapeur d'eau

20. 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 .
21. Afin de quantifier le caractère compressible de l'eau, on définit le coefficient de compressibilité isotherme : $\chi_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$. Montrer que pour un gaz parfait la compressibilité isotherme est donnée par : $\chi_{T,GP} = 1/p$.

Le document ci-dessous donne l'allure des isothermes de l'eau en coordonnées d'Amagat, c'est-à-dire le graphe portant le produit pv en fonction de p , pour différentes températures. On se propose de justifier certaines affirmations données dans le texte accompagnant le graphe, marquées en gras.

22. Justifier les affirmations [1] et [3] du document ci-dessous.
23. Montrer que : $\frac{1}{v} \left(\frac{\partial(pv)}{\partial p} \right)_T = 1 - \frac{\chi_T}{\chi_{T,GP}}$. Justifier alors l'affirmation [2] du document ci-dessous.

Document n° 5 : isothermes en coordonnées d'Amagat



Texte accompagnant le graphe :

La représentation d'Amagat met particulièrement bien en évidence les écarts à la loi des gaz parfaits pour lesquels **les isothermes sont des droites horizontales** [1]. Quand la pression tend vers zéro, le gaz tend vers l'état parfait et l'ordonnée pv à l'origine est proportionnelle à la température absolue T du fluide. On peut distinguer plusieurs zones par leur température :

- à très haute température, pv est une fonction croissante de p : **le fluide est moins compressible qu'un gaz parfait** [2].
- à des températures plus basses, 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** [3]. Le lieu des minima de pv est une courbe d'allure parabolique, appelée courbe de Boyle.

Échangeur thermique

L'échangeur thermique est un organe fréquemment utilisé dans les installations thermiques. On le trouve dans des pompes à chaleur, des machines à froid ou certains cumulus d'eau chaude. Le principe d'un échangeur thermique est de permettre le transfert d'énergie thermique entre deux fluides. Dans l'étude menée ici, ce sont :

- l'eau glycolée circulant dans le cumulus d'eau chaude d'une part ;
- l'eau à usage domestique d'une habitation d'autre part.

Ces deux liquides, supposés indilatables et incompressibles, sont mis en contact thermique au sein de l'échangeur via des canalisations dans lesquelles ils se déplacent en sens opposé. C'est dans la zone active de l'échangeur, représentée sur les figures ci-dessous, que s'opère le transfert thermique entre les deux fluides. Hormis sur leur surface commune, les canalisations sont calorifugées.

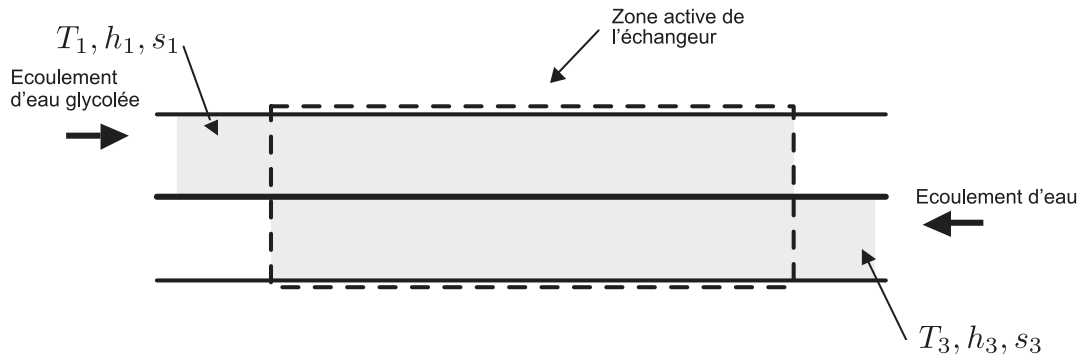


FIGURE – Echangeur à l'instant initial.



FIGURE – Echangeur à l'instant final.

On note d_e et d_g respectivement le débit massique d'eau et d'eau glycolée. On note également T_i , h_i , s_i respectivement : la température, l'enthalpie massique, l'entropie massique du fluide désigné par $i \in 1 ; 2 ; 3 ; 4$, sachant que :

- $i = 1$ fait référence à l'entrée d'eau glycolée dans la zone active.
- $i = 2$ fait référence à la sortie d'eau glycolée de la zone active.
- $i = 3$ fait référence à l'entrée d'eau dans la zone active.
- $i = 4$ fait référence à la sortie d'eau de la zone active.

Les écoulements sont supposés horizontaux et en régime stationnaire. On néglige la variation d'énergie cinétique des fluides lors de leur passage dans l'échangeur.

Bilan d'enthalpie

On donne l'expression du premier principe de la thermodynamique pour un système ouvert en écoulement permanent :

$$\sum_{k' \in \text{Sorties}} d_{k'} h_{k'} - \sum_{k \in \text{Entrées}} d_k h_k = p_u + p_{th} \quad (4)$$

où p_u désigne la puissance massique échangée entre le système et les parois mobiles qui le délimitent et p_{th} est la puissance massique échangée entre le système et l'extérieur par transfert thermique.

24. Donner la signification physique des termes du membre de gauche de l'égalité (4).
25. On note c_e et c_g respectivement la capacité thermique massique de l'eau et de l'eau glycolée. Déterminer la relation entre : c_g , c_e , d_g , d_e , T_1 , T_2 , T_3 et T_4 . Il est attendu de définir très clairement le système d'étude.
26. On donne : $c_g = 3,29 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $c_e = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $d_g = 10,0 \text{ kg/s}$, $T_1 = 10,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = 15,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_3 = 15,0 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_4 = 12,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Calculer numériquement le débit massique d'eau d_e .

Bilan d'entropie

27. Écrire une relation analogue à (4) traduisant le second principe de la thermodynamique pour un système ouvert en écoulement permanent et donner la signification physique de chacun des termes intervenant dans cette relation.
28. Déterminer l'expression du taux de création d'entropie par unité de temps dans l'échangeur. Effectuer l'application numérique et indiquer l'origine physique de l'irréversibilité le cas échéant.

Donnée :

l'entropie d'un corps indilatable et incompressible, de capacité thermique massique c et de température T , est donnée, à une constante additive près, par : $s(T) = c \ln T + \text{cte}$.

Isolation thermique d'une canalisation d'eau

Après avoir transité dans l'échangeur thermique, l'eau alimente le réseau d'une habitation. Afin de limiter les pertes thermiques dans les canalisations, on se propose, dans cette partie, d'étudier quelques solutions d'isolation thermique.

La canalisation est cylindrique, d'axe Oz , de rayon r_i et de longueur $L \gg r_i$. L'eau y circulant est à la température T_i . L'objectif de cette partie est de comparer les pertes latérales de la canalisation sans ou avec un isolant.

On adopte le modèle suivant :

- seule la conduction thermique radiale, c'est-à-dire dans une direction perpendiculaire à l'axe Oz , est prise en compte. On néglige donc la conduction selon l'axe Oz ;
- la température de l'eau dans la canalisation est supposée uniforme. La conduction radiale s'opère donc pour $r \geq r_i$ uniquement ;
- l'étude est menée en régime stationnaire ;
- on néglige l'épaisseur de la paroi de la canalisation.

Sans isolant (figure ci-dessous), la canalisation est en contact avec l'air intérieur de l'habitation, de température T_0 .

29. La densité surfacique de puissance thermique échangée par transfert conducto-convectif au niveau de la surface latérale de la canalisation est donnée par $\vec{j}_Q = f(T_i - T_0)\vec{u}_r$ (loi de Newton), où h est une constante dimensionnée appelée coefficient d'échange et \vec{u}_r le vecteur unitaire radial de la base cylindrique. Exprimer la puissance thermique P_{th} transférée au niveau de la surface latérale du système

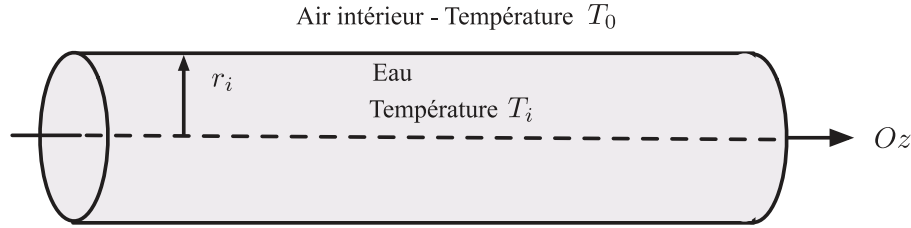


FIGURE – Canalisation sans isolant.

On applique désormais un isolant thermique sur la canalisation précédente. L'isolant possède un rayon intérieur r_i et un rayon extérieur r_e (voir figure ci-dessous). En un point situé à une distance r de l'axe Oz et situé à l'intérieur de l'isolant, c'est-à-dire pour $r_i \leq r \leq r_e$ en repérage cylindrique, la température est notée $T(r)$. On note $T_e = T(r_e)$ et $T_i = T(r_i)$.

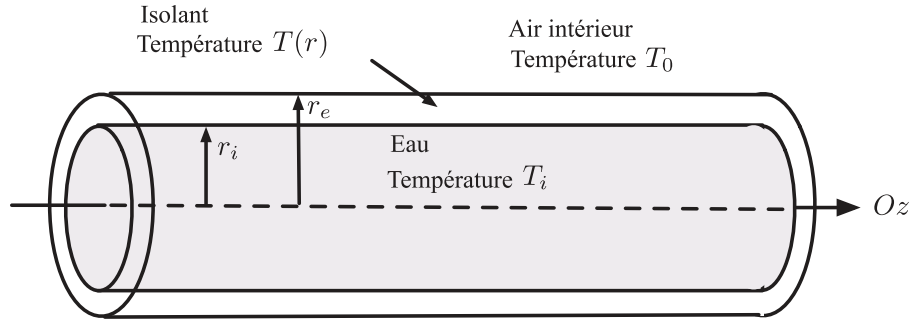


FIGURE – Canalisation avec isolant.

Dans la suite, l'échange conducto-convectif au niveau de la surface intérieure de l'isolant n'est pas pris en compte. La température de part et d'autre de la surface intérieure de l'isolant est continue :

$$T(r_i^-) = T(r_i^+) = T_i$$

30. On suppose que le coefficient d'échange en $r = r_e$ est h . Exprimer la puissance thermique $P_{th,isolant}$ échangée au niveau de la surface latérale extérieure de l'isolant par conduction-convection en fonction de h , T_0 , T_e , L et r_e .

On note $P_{cond}(r)$ la puissance thermique associée au phénomène de conduction thermique dans l'isolant, traversant un cylindre de longueur L et de rayon r tel que $r_i \leq r \leq r_e$. Nous allons établir et exploiter le lien entre $P_{th,isolant}$ et $P_{cond}(r)$.

31. En effectuant un bilan d'énergie interne sur un cylindre de longueur L , de rayons interne r et externe $r + dr$ tels que $r_i \leq r < r + dr \leq r_e$ (avec $dr \ll r$), montrer qu'en régime stationnaire $P_{cond}(r)$ est indépendante de r , soit : $\frac{dP_{cond}(r)}{dr} = 0$.
32. En déduire que : $P_{cond}(r) = P_{th,isolant}$.
33. Rappeler l'expression de la loi de Fourier relative à la conduction thermique en exprimant le vecteur densité surfacique de flux de conduction thermique $\vec{j}_{cond}(r) = j_{cond}(r)\vec{u}_r$ en fonction notamment de la conductivité thermique de l'isolant, λ , supposée uniforme. Exprimer ensuite la puissance thermique associée, $P_{cond}(r)$.

Donnée :

en repérage cylindrique : $\vec{\text{grad}}(f(r)) = \frac{df(r)}{dr}r\vec{u}_r$.

34. Déduire des questions précédentes que : $\frac{dT}{dr} = \frac{hr_e}{\lambda r}(T_0 - T_e)$.
35. En déduire l'expression de $T(r)$.
36. En déduire que : $T_e = T_0 + \frac{T_i - T_0}{1 + \frac{hr_e}{\lambda} \ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}$.
37. Montrer que : $\frac{P_{th}}{P_{th,isolant}} = \frac{1}{x} + \alpha \ln(x)$, $x = \frac{r_e}{r_i}$ et α à exprimer en fonction de h , r_i et λ .

On envisage deux solutions d'isolation différentes. On donne pour chacune d'elles : $h = 3,0 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et $r_i = 2,0 \text{ cm}$.

- Solution d'isolation n° 1 : l'isolant est du polyuréthane, de conductivité thermique : $\lambda_1 = 0,025 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Le graphe de $\frac{1}{x} + \alpha \ln(x)$ en fonction de x est représenté sur la figure ci-dessous pour la valeur de α correspondante.

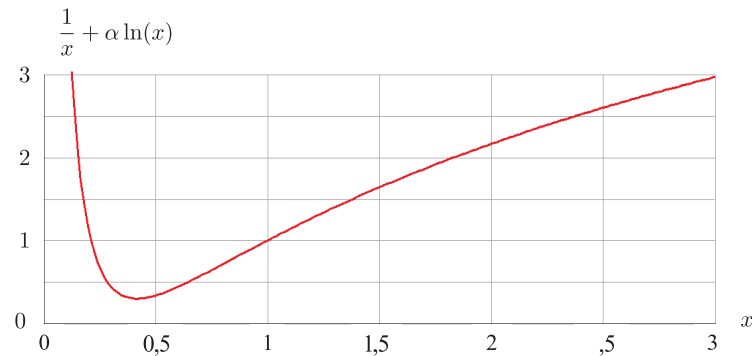


FIGURE — Graphe de la fonction $\frac{1}{x} + \alpha \ln(x)$ fonction de x pour la valeur de α du polyuréthane.

- Solution d'isolation n° 2 : l'isolant est du plâtre, de conductivité thermique λ_2 . Le graphe de $\frac{1}{x} + \alpha \ln(x)$ en fonction de x est représenté sur la figure ci-dessous pour la valeur de α correspondante. L'encart représente un agrandissement pour $0 \leq x \leq 8$.

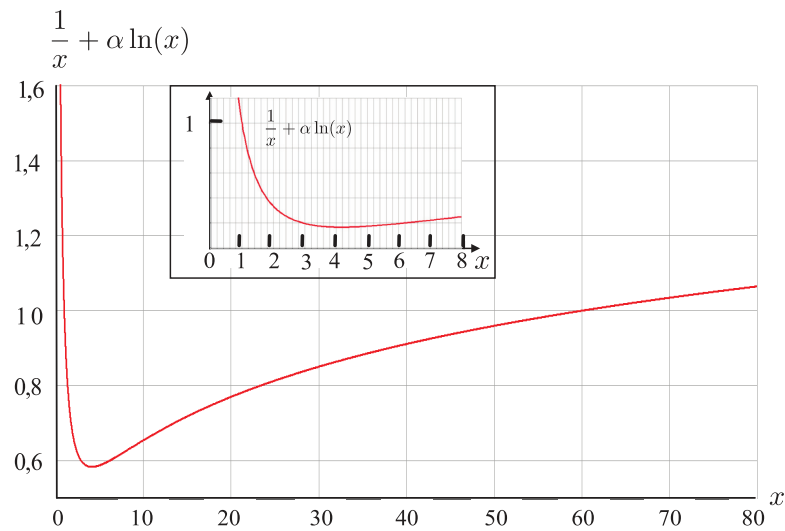


FIGURE – Graphe de la fonction $\frac{1}{x} + \alpha \ln(x)$ fonction de x pour la valeur de α du plâtre.

En vous appuyant sur les graphes des deux figures ci-dessus, répondre de façon argumentée aux questions suivantes :

38. Est-il toujours efficace d'isoler avec du polyuréthane ?
39. Est-il toujours efficace d'isoler avec du plâtre ? Le cas échéant, déterminer à partir de quelle valeur de r_e l'isolation au plâtre devient efficace et commenter.
40. Pour quelle valeur x_m de x la fonction $x \rightarrow \frac{1}{x} + \alpha \ln(x)$ admet-elle un minimum ?
41. En déduire la valeur numérique de la conductivité thermique du plâtre λ_2 .