

Centrale-Supélec 2012, Filière PSI, épreuve de Physique-Chimie

Corrigé proposé par JPh Caniparoli ; pour me contacter (erreurs, ...) : artefact.act@wanadoo.fr

I traitement de surfaces par faisceau laser

I.A – interaction laser-matière

I.A.1) conductivité complexe du milieu métallique

a) modèle de Drude

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{m}{\tau_c} \vec{v} - e \left(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B} \right) ; \quad \frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{1}{\tau_c} \vec{v} = \frac{-e}{m} \left(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B} \right)$$

b) Pour une onde électromagnétique progressive dans le vide, $\|\vec{B}\| = \|\vec{E}\|/c_0$, où c_0 est la célérité de la lumière dans le vide. Par conséquent, pour des particules non relativistes

$$\frac{\|\vec{v} \wedge \vec{B}\|}{\|\vec{E}\|} \approx \frac{v}{c_0} \ll 1$$

la composante magnétique de la force de Lorentz est négligeable. Le principe fondamental de la dynamique s'écrit de manière approchée

$$\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{1}{\tau_c} \vec{v} = \frac{-e}{m} \vec{E}$$

c) En régime sinusoïdal forcé de pulsation ω , l'équation du mouvement s'écrit en notation complexe

$$\left(i\omega + \frac{1}{\tau_c} \right) \underline{\vec{v}} = \frac{-e}{m} \underline{\vec{E}} ; \quad \underline{\vec{v}} = \frac{-e\tau_c}{m} \frac{1}{1 + i\omega\tau_c}$$

La densité de courant associée au mouvement électronique $\vec{j} = n(-e)\vec{v}$ a alors pour expression complexe

$$\underline{\vec{j}} = \frac{ne^2\tau_c}{m} \frac{1}{1 + i\omega\tau_c} \underline{\vec{E}} = \underline{\gamma} \underline{\vec{E}} ; \quad \underline{\gamma} = \frac{ne^2\tau_c}{m} \frac{1}{1 + i\omega\tau_c} = \frac{\gamma_0}{1 + i\omega\tau_c} ; \quad \gamma_0 = \frac{ne^2\tau_c}{m}$$

d) Dans le cas du laser CO₂

$$\omega\tau_c = \frac{2\pi c_0\tau_c}{\lambda} = 1,42$$

Ce terme n'est pas négligeable devant 1, donc on ne peut pas assimiler $\underline{\gamma}$ à γ_0 pour ce laser.

$$\underline{\gamma} = \frac{\gamma_0}{1 + i\omega\tau_c} = \frac{\gamma_0}{1 + (\omega\tau_c)^2} - \frac{\gamma_0\omega\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} = \gamma' - i\gamma''$$
$$\gamma' = \frac{\gamma_0}{1 + (\omega\tau_c)^2} ; \quad \gamma'' = \frac{\gamma_0\omega\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2}$$

I.A.2) neutralité du conducteur

a) D'après l'équation de conservation de la charge, et la relation obtenue précédemment, à la fréquence ω du champ électrique imposé au métal

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{j} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \gamma \text{div } \vec{E} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\gamma}{\varepsilon_0} \rho = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\gamma_0}{\varepsilon_0(1 + i\omega\tau_c)} \rho$$

Cette équation représente l'équation différentielle complexe demandée.

b) L'équation précédente ne peut pas être résolue directement, car le terme en ω correspond à une pulsation du champ électrique imposée, donc la densité volumique de charge présente d'après l'équation de Maxwell-Gauss la même pulsation : $\rho = \rho_0 \exp(i\omega t)$. Il faut alors exprimer la dérivée temporelle sous forme complexe pour être cohérent

$$i\omega \underline{\rho} + \frac{\gamma_0}{\varepsilon_0(1 + i\omega\tau_c)} \underline{\rho} = 0 ; \left(i\omega(1 + i\omega\tau_c) + \frac{\gamma_0}{\varepsilon_0} \right) \underline{\rho} = 0$$

Cette relation est équivalente lorsqu'on repasse en notation réelle à une équation différentielle en ρ

$$(i\omega)^2 \underline{\rho} + \frac{1}{\tau_c} i\omega \underline{\rho} + \frac{\gamma_0}{\varepsilon_0\tau_c} \underline{\rho} = 0 ; \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} + \frac{1}{\tau_c} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\gamma_0}{\varepsilon_0\tau_c} \rho = 0$$

Cette équation peut être également établie à partir de l'équation du mouvement, traduite sous forme d'une équation différentielle liant $\vec{j}$ à $\vec{E}$, puis à ρ grâce à l'équation de Maxwell-Gauss

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{1}{\tau_c} \vec{v} &= \frac{-e}{m} \vec{E} ; \frac{d\vec{j}}{dt} + \frac{1}{\tau_c} \vec{j} = \frac{\gamma_0}{\tau_c} \vec{E} \\ \text{div} \left(\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} \right) + \frac{1}{\tau_c} \text{div } \vec{j} &= \frac{\partial(\text{div } \vec{j})}{\partial t} + \frac{1}{\tau_c} \text{div } \vec{j} = \frac{\gamma_0}{\tau_c} \text{div } \vec{E} = \frac{\gamma_0}{\varepsilon_0\tau_c} \rho \end{aligned}$$

Puis en utilisant la relation de continuité pour exprimer $\text{div } j$

$$\text{div } \vec{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} ; -\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} - \frac{1}{\tau_c} \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\gamma_0}{\varepsilon_0\tau_c} \rho$$

Il s'agit de l'équation d'un oscillateur harmonique amorti, dont les solutions dépendent du discriminant

$$\Delta = \frac{1}{\tau_c^2} \left(1 - \frac{4\gamma_0\tau_c}{\varepsilon_0} \right) \approx -\frac{4\gamma_0}{\varepsilon_0\tau_c} = -4\omega_d^2 ; \omega_d = 5,32 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

Donc pour les données de l'énoncé l'amortissement est faible et la forme générale de la densité volumique de charge est

$$\rho = \exp\left(\frac{-t}{2\tau_c}\right) \left(\rho_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{\rho'_0}{\omega_0} \sin(\omega_0 t) \right) ; \omega_d \approx \sqrt{\frac{\gamma_0}{\varepsilon_0\tau_c}}$$

On retrouve la forme de l'énoncé, mais il manque une condition initiale pour achever la détermination des constantes ρ_0 et ρ'_0 .

Cependant l'évolution de ρ est fondamentalement différente de celle proposée dans l'énoncé, car la pulsation ω_0 est indépendante de la pulsation de l'onde excitant le milieu. En effet l'équation différentielle vérifiée par ρ est indépendante de la présence d'un champ associé à une onde.

En outre l'équation vérifiée par ρ en régime forcé à la pulsation ω imposée par une OPPH (ω réel) montre que ρ est nulle : la densité volumique de charge associée à une OPPH et susceptible d'influencer les caractéristiques de sa propagation est nulle. Par contre cette nullité entraîne d'après l'équation de Maxwell-Gauss le caractère transverse électrique de l'onde.

Inversement le champ créé par une éventuelle densité volumique de charge se superpose au champ de l'OPPH mais n'affecte pas la propagation de cette dernière.

c) D'après la question précédente $\tau_d = 2\tau_c = 1,60 \times 10^{-14}$ s. Comme $\omega\tau_c \approx 1$ il n'est pas possible de négliger le temps caractéristique de décroissance de la densité volumique de charge. Cependant d'après la question précédente le champ électrique créé par une éventuelle perturbation de la densité volumique de charge n'affecte pas la propagation de l'onde électromagnétique créé par le laser

I.A.3) Relation de dispersion

a) L'approximation suggérée par l'énoncé n'est pas nécessaire. En effet la relation complexe obtenue pour ρ montre qu'une onde plane ne crée généralement pas de densité volumique de charge : on peut donc considérer $\rho = 0$. Dans ce cas les équations de Maxwell s'écrivent alors

$$\text{div } \vec{E} = \rho = 0 ; \quad \overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} ; \quad \text{div } \vec{B} = 0 ; \quad \overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

b) Compte-tenu de la question I.A.1, l'ordre de grandeur du rapport des termes du second membre de l'équation de Maxwell-Ampère a pour valeur à la pulsation ω caractéristique du laser à CO_2

$$\frac{\left\| \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right\|}{\left\| \vec{j} \right\|} \approx \frac{\varepsilon_0 \omega \left\| \vec{E} \right\|}{|\gamma| \left\| \vec{E} \right\|} = \frac{\varepsilon_0 \omega \sqrt{1 + \omega^2 \tau_c^2}}{\gamma_0}$$

Le courant de déplacement est négligeable et l'équation de Maxwell-Ampère s'écrit de manière approchée en notation complexe

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \gamma \vec{E}$$

c) La conductivité complexe $\underline{\gamma}$ n'ayant de sens que pour un champ monochromatique de pulsation ω , les équations de Maxwell simplifiées s'écrivent

$$\text{div } \vec{E} = 0 ; \quad \overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -i\omega \vec{B} ; \quad \text{div } \vec{B} = 0 ; \quad \overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \underline{\gamma} \vec{E}$$

Par conséquent, d'après le formulaire, l'équation de Maxwell-Gauss et l'équation de Maxwell-Faraday

$$\overrightarrow{\text{rot}} \left(\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} \right) = \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div } \vec{E}) - \Delta \vec{E} = -\Delta \vec{E} = \overrightarrow{\text{rot}} \left(-i\omega \vec{B} \right)$$

puis d'après l'équation de Maxwell-Ampère

$$\vec{\Delta} \underline{\vec{E}} = i\omega \overrightarrow{\text{rot}} \underline{\vec{B}} = i\mu_0\omega\gamma \underline{\vec{E}}$$

Le champ électrique complexe vérifie l'équation

$$\vec{\Delta} \underline{\vec{E}} = \frac{i\mu_0\omega\gamma_0}{1 + i\omega\tau_c} \underline{\vec{E}}$$

d) La recherche d'une solution en onde plane progressive conduit à la relation

$$\vec{\Delta} \underline{\vec{E}} = -\underline{k}^2 \underline{\vec{E}} = i\mu_0\omega\gamma \underline{\vec{E}}$$

soit la relation de dispersion, pour un champ non nul

$$\underline{k}^2 = -i\mu_0\omega\gamma$$

e) Le champ électrique a pour expression

$$\underline{\vec{E}} = E_0 e^{i(\omega t - \underline{k}z + \varphi_0)} \vec{u}_x = E_0 e^{-k''z} e^{i(\omega t - k'z + \varphi_0)} \vec{u}_x$$

soit en notation réelle

$$\vec{E} = E_0 e^{-k''z} \cos(\omega t - k'z + \varphi_0) \vec{u}_x$$

f) Si le milieu est absorbant l'amplitude de l'onde doit s'atténuer au fur et à mesure de la propagation. Dans le cas où l'onde se propage dans le sens des z croissants, $k' > 0$; comme l'exponentielle réelle doit décroître lorsque z augmente, $k'' > 0$ donc $k'k'' > 0$. Si l'onde se propage dans le sens des z décroissants, $k' < 0$ et $k'' < 0$ et la conclusion est la même. Dans tous les cas

$$k'k'' > 0$$

D'après la relation de dispersion

$$\underline{k}^2 = (k'^2 - k''^2) - 2ik'k'' = -i\mu_0\omega\gamma = i\mu_0\omega(\gamma' - i\gamma'')$$

soit

$$k'k'' = \frac{\mu_0\omega\gamma'}{2} = \frac{\mu_0\gamma_0\omega}{2(1 + \omega^2\tau_c^2)} > 0$$

Le milieu est bien absorbant.

I.A.4) coefficient d'absorption en intensité du milieu

Remarque : erreur d'énoncé, l'intensité doit être définie par $I = \|\langle \vec{\Pi} \rangle\|$ pour que les calculs soient simples.

a) D'après les expressions de l'énoncé

$$\vec{\Pi} = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0} = \frac{E_0^2}{\mu_0\omega} e^{-2k''z} \left(k' \cos^2(\omega t - k'z + \varphi_0) + \frac{k''}{2} \sin(2(\omega t - k'z + \varphi_0)) \right) \vec{u}_z$$

soit

$$\langle \vec{\Pi} \rangle = \frac{E_0^2}{2\mu_0\omega} e^{-2k''z} \vec{u}_z$$

et

$$\|\langle \vec{\Pi} \rangle\| = \frac{E_0^2}{\mu_0\omega} e^{-2k''z} = I_0' e^{-2k''z}$$

b)

$$I(z) = I'_0 e^{-2k''z} = I'_0 \exp\left(-\frac{z}{L_a}\right)$$

L'intensité décroît exponentiellement avec la distance de propagation avec une distance caractéristique d'atténuation

$$L_a = \frac{1}{2k''} = \frac{c}{2\omega n''}$$

car $\underline{k} = k' - ik'' = (\omega/c)(n' - in'')$

c) La tranche cylindrique de section Σ , comprise entre les abscisses z et $z + dz$:

- reçoit la puissance $I(z)\Sigma = I'_0 e^{-z/L_a}$ par la base d'abscisse z ;
- cède la puissance $I(z + dz)\Sigma$ par la base d'abscisse $z + dz$;
- absorbe la puissance $P_v(z)\Sigma dz$.

Le bilan de puissance s'écrit

$$P_v(z)\Sigma dz = I(z)\Sigma - I(z + dz)\Sigma$$

l'expression de $P_v(z)$ est alors

$$P_v(z) = -\frac{dI}{dz} = \frac{I'_0}{L_a} e^{-z/L_a}$$

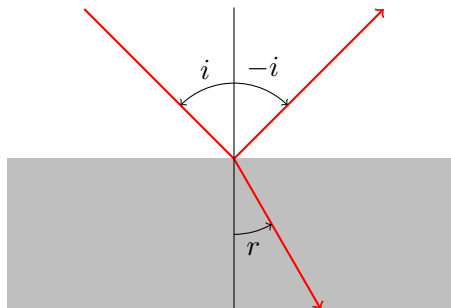
I.A.5) réflexion et transmission de l'onde incidente normale sur le métal

a) Lois de Descartes :

- le rayon incident et le rayons émergent sont situés dans le plan d'incidence défini par la normale au dioptre et la direction du rayon incident ;
- le rayon réfléchi est symétrique du rayon incident par rapport à la normale au dioptre ;
- les angles i et r des rayons incidents et réfractés par rapport à la normale au dioptre vérifient la relation

$$n_i \sin i = n_r \sin r$$

où n_i et n_r sont les composantes réelles des indices des milieux de propagation des ondes incidentes et réfractées.



b) Il n'y a pas de conséquence directe pour les polarisations. Cependant les lois de Descartes sont une conséquence des relations de passage du champ électromagnétique à la traversée de l'interface entre les deux milieux. Ces relations entraînent l'identité des directions de polarisation des ondes réfléchie, réfractée et incidente, si cette dernière est polarisée rectilignement.

Une onde incidente polarisée circulairement génère une onde réfractée de même polarisation et une onde réfléchie de polarisation opposée, car les champs tournent dans le même sens mais le sens de propagation change.

c) La conservation de la puissance surfacique à la traversée de l'interface $z = 0$ se traduit par la relation

$$R + T = 1 ; I'_0 = \left\| \langle \vec{\Pi}_t(z=0) \rangle \right\| = T \left\| \langle \vec{\Pi}_i(z=0) \rangle \right\| = (1 - R)I_0$$

soit la relation

$$P_v(z) = \frac{I'_0}{L_a} e^{-z/L_a} = (1 - R) \frac{I_0}{L_a} e^{-z/L_a}$$

d) À la longueur d'onde $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ du laser à CO_2 , la lecture des graphes donne

$$n'_2 = 4 ; n''_2 = 12,9 ; R = 0,916$$

Le coefficient de réflexion est élevé, seul 8,4% de la puissance incidente est absorbé par le métal.

I.B – étude thermique

I.B.1)

En l'absence du faisceau laser, les seuls transferts sont conductifs. Dans le cadre du modèle unidimensionnel, le flux thermique traversant dans le sens des z croissants une surface d'aire Σ située à l'abscisse z a pour expression

$$\phi(z) = \iint \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S} = \iint -K \frac{\partial T}{\partial z} \vec{u}_z \cdot dS \vec{u}_z = -K \Sigma \frac{\partial T}{\partial z}$$

La tranche cylindrique de section Σ comprise entre les abscisses z et $z + dz$, de capacité thermique $\delta C = \mu c \Sigma dz$ reçoit les flux thermiques $\phi(z)$ et $-\phi(z + dz)$. Son bilan thermique s'écrit

$$\frac{d(\delta H)}{dt} = \delta C \frac{\partial T}{\partial t} = \mu c \frac{\partial T}{\partial t} \Sigma dz = \phi(z) - \phi(z + dz) = -\frac{\partial \phi}{\partial z} dz = K \Sigma \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} dz$$

et conduit après simplification à l'équation de la chaleur à une dimension

$$\mu c \frac{\partial T}{\partial t} = K \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} ; \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{K}{\mu c} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = D \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

La diffusivité thermique D du matériau s'exprime en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

I.B.2)

Le nouveau bilan est obtenu en rajoutant aux transferts thermiques la puissance absorbée par la tranche considérée, $P = P_v(z)\Sigma dz$

$$\frac{d(\delta H)}{dt} = \phi(z) - \phi(z + dz) + P_v(z)\Sigma dz ; \quad \mu c \frac{\partial T}{\partial t} \Sigma dz = \left(K \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + P_v \right) \Sigma dz$$

ce qui conduit à l'équation aux dérivées partielles

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{P_v}{\mu c}$$

I.B.3)

Le coefficient de diffusion a pour dimension L^2/T , donc si τ et L_D représentent la durée et le temps caractéristique de chauffage

$$\frac{L_D^2}{\tau} = D ; \quad L_D = \sqrt{D\tau}$$

I.B.4)

D'après les hypothèses de l'énoncé, les transferts thermiques en $z = 0$ sont négligeables, donc la continuité du flux thermique impose

$$K \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0} = 0 ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0} = 0$$

En $z = +\infty$, la perturbation thermique due au laser met un temps infini pour se manifester

$$T(z = +\infty) = T_0$$

Remarques :

- la condition aux limites en $z = 0$ n'est pas vérifiée par l'expression du profil de température donnée dans le cadre du chauffage volumique car dans ce cas la conduction est négligée devant l'absorption, donc l'équation (2) s'écrit de manière simplifiée

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{P_v}{\mu c} = \frac{I'_0}{L_a \mu c} e^{-z/L_a}$$

La variable spatiale z n'intervient plus, l'intégration de cette relation ne nécessite plus que la condition initiale $T(z, 0) = T_0$. Comme le membre de droite est constant, l'intégration est directe (loi de variation affine) et on vérifie le résultat donné dans l'énoncé.

- pour le modèle surfacique, la puissance du laser est intégralement absorbée sur une épaisseur de l'ordre de L_a négligeable devant L_D . L'absorption est surfacique, et le bilan thermique sur la couche d'épaisseur $e \approx L_a$ au sein de laquelle se produit l'absorption s'écrit

$$I'_0 = -K \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=e} \approx -K \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0}$$

Dans ce cas le profil de température (qui n'est pas donné), ne vérifie pas non plus la condition aux limites en $z = 0$, qui est utile dans le cas général, hors des deux modèles asymptotiques évoqués par l'énoncé.

I.B.5)

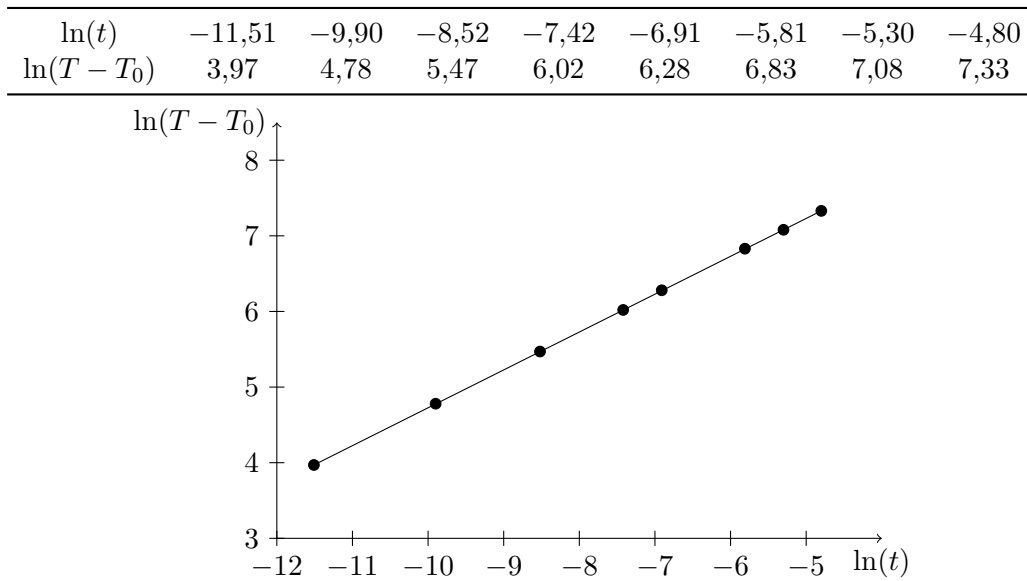
a) Pour la première mesure, $\Delta t = 1 \times 10^{-5}$ s après le début de l'éclairement, la longueur caractéristique de diffusion vaut

$$L_D = \sqrt{D\Delta t} \approx 1 \times 10^{-5} \text{ m} \gg L_a$$

Donc dès la première mesure le chauffage est déjà de type surfacique, et le reste puisque la longueur de diffusion augmente avec le temps.

Une confirmation possible serait de représenter graphiquement l'allure de $\ln(T - T_0)$ en fonction de $\ln(t)$, qui doit dans le cadre des deux modèles conduire à des droites de pentes différentes (1/2 pour le chauffage surfacique, 1 pour le chauffage volumique).

b) Les données temporelles ne sont pas réparties uniformément sur une échelle linéaire, mais plutôt sur une échelle logarithmique ce qui suggère d'effectuer une régression linéaire de $\ln(T - T_0)$ en fonction de $\ln(t)$.



le calcul conduit à

$$\ln(T - T_0) = \frac{\ln(t)}{2} + 9,7304 ; r = 1$$

soit

$$T = T_0 + (1,682 \times 10^4 \sqrt{t})(^\circ\text{C})$$

Les données sont cohérentes avec un chauffage surfacique, car la température de surface varie comme $\sqrt{t}$. La comparaison de l'expression de la température pour le modèle surfacique et du résultat de la régression linéaire donne, compte tenu des valeurs $K = 30,0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $D = 2,00 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

$$\frac{2I'_0\sqrt{D}}{K\sqrt{\pi}} = 1,682 \times 10^4 \text{ } ^\circ\text{C s}^{-1/2} ; I'_0 = 1,00 \times 10^8 \text{ W m}^{-2}$$

On en déduit, comme $I_0 = 1 \times 10^9 \text{ W m}^{-2}$

$$T = \frac{I'_0}{I_0} = 1,00 \times 10^{-1} ; R = 1 - T = 0,900 \approx R_{\text{th}} = 0,916$$

c) La température de surface doit rester comprise entre T_a et T_f . D'après le tableau de données ces valeurs sont atteintes pour des temps de chauffage supérieurs à 3×10^{-3} s, et correspondent à un régime de chauffage surfacique. D'après ce tableau, la température de surface atteint $T_f = 1543,2^\circ\text{C}$ pour un temps de chauffage $\tau_{\max} = 8,2 \times 10^{-3}$ s. En utilisant le résultat de la régression linéaire

$$\tau_{\min} = \frac{\pi}{D} \left(\frac{K(T_a - T_0)}{2I'_0} \right)^2 = 3,6 \times 10^{-3} \text{ s}$$

d) Pour en être vraiment sûr, on calcule les longueurs de diffusion thermique pour les deux durées précédentes

$$L_D(\tau_{\min}) = 2,7 \times 10^{-4} \text{ m} ; L_D(\tau_{\max}) = 4,0 \times 10^{-4} \text{ m}$$

qui sont très supérieurs à L_a : le modèle surfacique est bien pertinent.

e) Après un temps de chauffe de $8,2 \times 10^{-3}$ s, les données confirment que la surface est en limite de fusion. Sur le graphique, on repère la profondeur e sur laquelle la température est supérieure à la température de transition $T_a = 1029,2^\circ\text{C}$, donc sur laquelle se fait la trempe

$$e = 100 \mu\text{m}$$

f) La profondeur de trempe maximale est obtenue lorsque la température de surface atteint la température de fusion $T_f = 1543,2^\circ\text{C}$, soit d'après les données lorsque l'éclairement d'un élément de surface dure $\tau_{\max} = 8,2$ ms. Le balayage d'un point quelconque de la surface par le faisceau de côté $a = \sqrt{S}$ en translation à la vitesse v_1 se fait en une durée $\Delta t = a/v_1$, qui doit être égale à $\tau_{\max}$, soit la condition

$$v_1 = \frac{\sqrt{S}}{\tau_{\max}} = 0,386 \text{ m s}^{-1}$$

II inhibiteurs de corrosion

II.A – le minium de plomb Pb_3O_4

II.A.1)

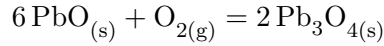
Dans le diagramme d'Ellingham, les domaines de stabilité des espèces apparaissent à nombre d'oxydation croissant lorsque les ordonnées augmentent. Pour les espèces considérées

$$0 = no(\text{Fe}) < 2 = no(\text{FeO}) < \frac{8}{3} = no(\text{Fe}_3\text{O}_4)$$

Ceci permet l'attribution des domaines à température élevée, où les trois espèces présentent un domaine de stabilité.

II.A.2)

La réaction associée au couple $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}/\text{PbO}_{(s)}$ s'écrit, pour une mole de dioxygène



réaction pour laquelle, d'après la loi de Hess

$$\Delta_r H^\ominus = 2 \times -718,7 \text{ kJ mol}^{-1} - 6 \times -219,1 \text{ kJ mol}^{-1} = -122,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus = 2 \times 211,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 6 \times 66,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 205,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -181,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

D'où

$$\Delta_r G_4^\ominus = (-122,8 + 0,1812 \times T) \text{ kJ mol}^{-1}$$

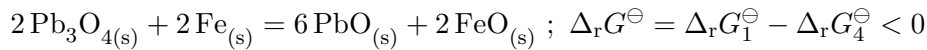
Pour le tracé, on utilise

$$\Delta_r G_4^\ominus(200 \text{ K}) = -86,6 \text{ kJ mol}^{-1} ; \Delta_r G_4^\ominus(1100 \text{ K}) = 76,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

II.A.3)

D'après le diagramme d'Ellingham, la courbe du couple $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}/\text{PbO}_{(s)}$ est située à toute température au-dessus des courbes des couples formé par le fer et ses oxydes, en particulier celle du couple $\text{FeO}_{(s)}/\text{Fe}_{(s)}$, y compris dans le domaine de température où FeO n'est pas stable. Donc le fer est un réducteur plus puissant que PbO , et est oxydé par Pb_3O_4 pour former PbO et de l'oxyde de fer.

La combinaison des couples $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}/\text{PbO}_{(s)}$ et $\text{FeO}_{(s)}/\text{Fe}_{(s)}$ permet d'écrire la réaction



où le signe de $\Delta_r G$ se déduit de la lecture du diagramme d'Ellingham. Comme les espèces sont en phase condensée, $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus < 0$ donc la réaction d'oxydation du fer en oxyde de fer (II) par le minium est totale.

La protection réalisée est une passivation, car le fer est oxydé en une espèce qui le protège du milieu corrosif.

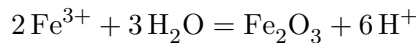
L'oxyde de fer (II) FeO est une espèce métastable.

II.B – autres inhibiteurs

Le classement des espèces à potentiel croissant se fait par nombre d'oxydation croissant :

$$0 = no(\text{Fe}) < 2 = no(\text{Fe}^{2+}) < \frac{8}{3} = no(\text{Fe}_3\text{O}_4) < 3 = no(\text{Fe}^{3+}) = no(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

L'ambiguïté entre Fe^{3+} et Fe_2O_3 est levée en écrivant l'équilibre acido-basique qui les lie



La forme acide Fe^{3+} apparaît à pH faible. La domaine le plus bas est celui de Fe , les domaines les plus hauts sont ceux de Fe^{3+} ($pH < 2,5$) et Fe_2O_3 . La frontière commune aux domaines restants (Fe^{2+} et Fe_3O_4) permet d'attribuer à Fe^{2+} le domaine le plus bas.

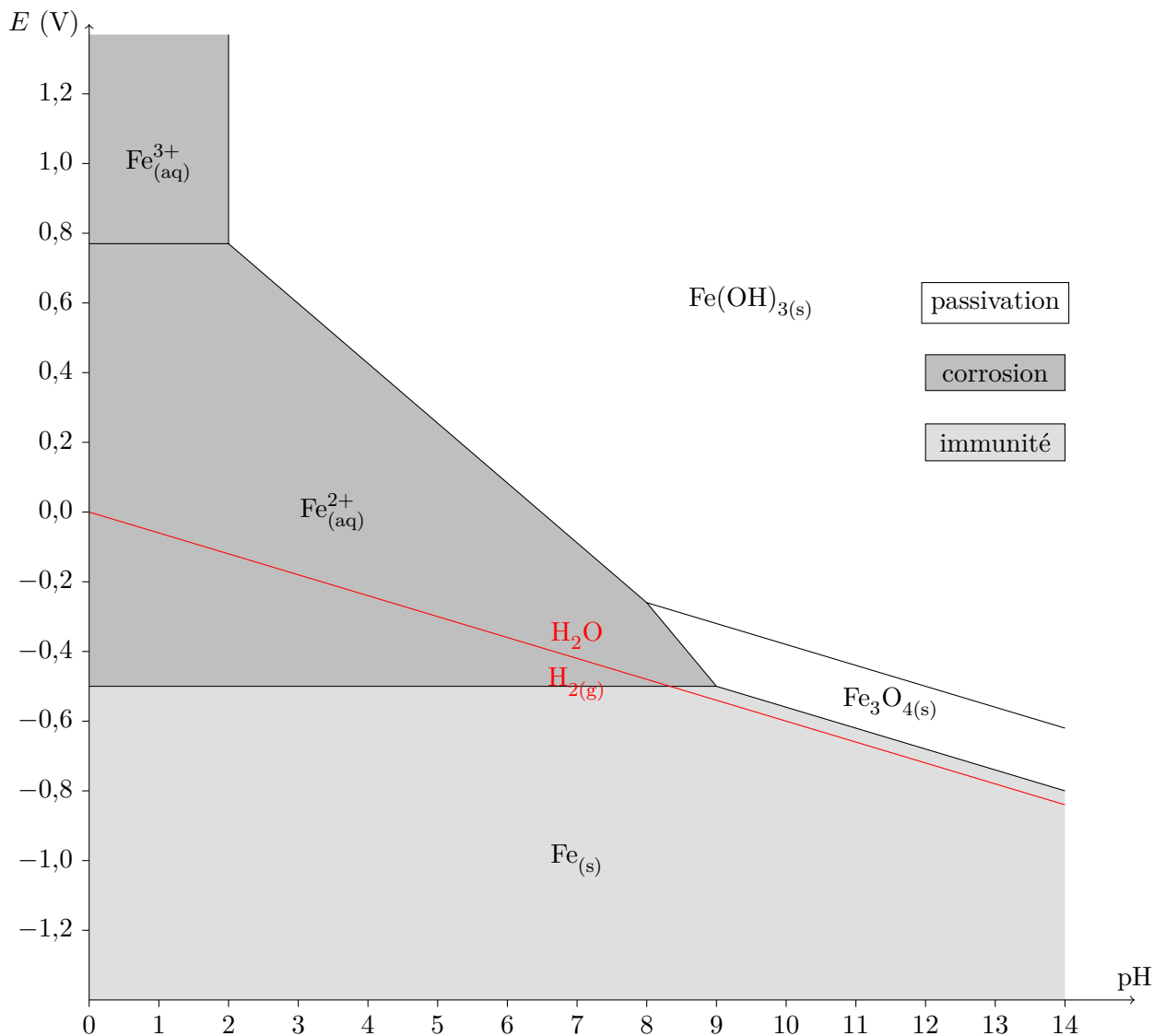
Le domaine d'immunité est celui du fer ; les domaines de corrosion ceux des espèces solubles Fe^{2+} et Fe^{3+} ; les domaines de passivation ceux des espèces Fe_3O_4 et Fe_2O_3 , supposées former une couche protectrice à la surface du fer, en l'absence d'indication dans l'énoncé. En réalité Fe_2O_3 ne protège pas le fer de la corrosion (porosité).

II.B.1)

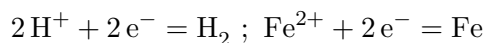
Le couple H^+/H_2 est caractérisé par la demi-équation rédox

$$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 ; E = E^\ominus - 0,03 \log \left(\frac{p(\text{H}_2)}{p^\ominus} \right) - 0,06\text{pH} = -0,06\text{pH(V)}$$

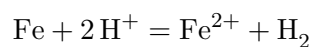
où la pression de dihydrogène est supposée égale à $p^\ominus$ en l'absence d'indication dans l'énoncé.



En milieu acide désaéré, les ions H^+ constituent l'espèce oxydante. Les ions Fe^{2+} formés étant stable dans l'eau d'après le diagramme, les demi-réactions rédox sont

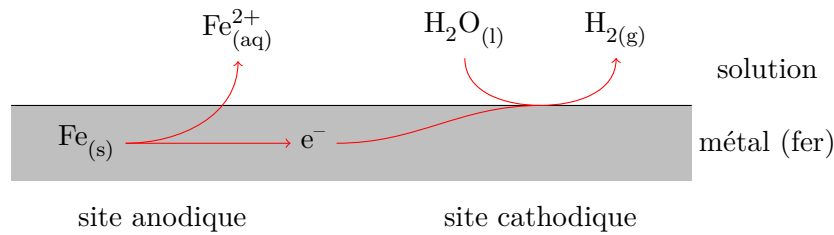


et la réaction d'oxydo-réduction



II.B.2)

Un site anodique est un site qui se comporte comme une anode, donc où se produit l'oxydation du fer.



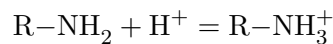
II.B.3)

Si on utilise un inhibiteur anodique qui protège la surface du fer de l'oxydation, l'altération du film protecteur laisse la surface métallique en contact avec le milieu corrosif, donc la corrosion du fer peut recommencer dans la zone où le film est altéré, et se poursuivre tant que le fer reste en contact avec le milieu corrosif.

II.C – amines et carboxylates

II.C.1)

D'après les données de l'énoncé, la fonction amine est basique. Présente dans l'inhibiteur, elle tend à diminuer la concentration d'ions H⁺ susceptible d'oxyder le fer et à produire une alcalinisation favorable du milieu aqueux en contact avec le fer, selon la réaction



Le diagramme $E - \text{pH}$ montre que le fer présente un domaine de stabilité commun avec l'eau et n'est plus corrodé si $\text{pH} > 8$.

II.C.2)

- a) Les diagrammes montrent que la présence du concentration croissante d'inhibiteur :
- conduit à une augmentation du potentiel de début d'oxydation ;
 - une diminution de la densité surfacique de courant associée à l'oxydation du métal, pour des potentiels où la réaction se produit.

Les deux effets traduisent un ralentissement voire un blocage de la corrosion, la vitesse de la réaction de corrosion étant proportionnelle à la densité surfacique de courant mesurée.

- b) On lit sur le diagramme correspondant à une concentration de 0,3% d'inhibiteur

$$j_{\text{anode}} = 9 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$$

La présence du voltmètre dans la branche de l'électrode de référence permet d'utiliser celle-ci à courant nul : $I = 0$.

La contre-électrode permet de fermer le circuit-électrique formé par l'électrode de travail et l'électrolyte, donc l'intensité traversant la contre-électrode est égale à l'intensité traversant l'électrode de travail : $I_{\text{CE}} = I_{\text{ET}}$.

c) En utilisant la construction décrite dans l'énoncé, le potentiel de corrosion représentant le potentiel auquel commence la corrosion (asymptote verticale) a pour valeurs (voir figure en fin de corrigé)

$$j(0\%) = 6 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2} ; j(0, 2\%) = 2 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2} ; j(0, 3\%) = 2 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$$

d) En utilisant la définition de l'énoncé

$$P(0, 2\%) = 67\% ; P(0, 3\%) = 97\%$$

III les huiles siccatives

III.A –

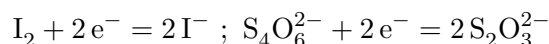
La formation d'un polymère tridimensionnel est appelée réticulation (notion hors programme).

III.B –

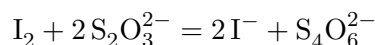
Le principe est de doser l'excès de ICl par rapport à l'huile, donc l'huile doit être en défaut par rapport au réactif de Wijs, afin que la totalité des doubles liaisons de l'huile réagisse, et qu'il reste un excès de réactif à doser par I^- .

III.C –

Les demi-réactions rédox impliquées dans le dosage du diode par le thiosulfate sont



d'où l'équation-bilan du dosage



dans laquelle I_2 joue le rôle d'oxydant et qui met en jeu 2 électrons. La constante d'équilibre a pour expression

$$\ln(K_{\text{éq}}) = \frac{n\mathcal{F}(E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^\ominus(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}))}{RT} = 35 ; K_{\text{éq}} = 1,7 \times 10^{15}$$

La réaction est quantitative donc peut être utilisée pour le dosage.

III.D –

À l'équivalence le bilan de matière s'écrit

$$n(\text{I}_2) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} = \frac{c_t v_e}{2} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

La réaction de ICl en excès avec I^- produit une mole de I_2 par mole de I^- consommé, donc la quantité d'iodure de potassium consommé a pour expression

$$n_1 = n(\text{I}_2) = \frac{c_t v_e}{2} = 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

La quantité n_1 correspond également à l'excès de ICl. La conservation du chlore s'écrit

$$n_1 + n_2 = n_0 = v_w c_0(\text{ICl}) ; n_2 = v_w c_0(\text{ICl}) - n_1 = v_w c_0(\text{ICl}) - \frac{c_t v_e}{2} = 6,9 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

où n_2 est la quantité de ICl qui a réagi avec l'huile.

III.E –

En supposant que le diode se fixe de manière analogue à ICl , la masse $m = 0,100 \text{ g}$ d'huile de lin réagirait avec $n_2 = 6,9 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de I_2 , soit une masse $m' = n_2 \mathcal{M}(\text{I}_2) = 0,175 \text{ g}$. Finalement, 100 g d'huile, soit $1000m$ fixerait 175 g de diode :

$$I_i = 175$$

L'huile étudiée est siccatrice.

IV les peintures dépolluantes

IV.A – étude de la structure du rutile

IV.A.1)

- l'ion Ti^{4+} au centre de la maille a 6 plus proches voisins O^{2-} dans la maille : $C(\text{Ti}^{4+}/\text{O}^{2-}) = 6$;
Les ions O^{2-} contenus en propre dans la maille ont 3 plus proches voisins Ti^{4+} dans la maille : $C(\text{O}^{2-}/\text{Ti}^{4+}) = 3$.

IV.A.2)

La maille contient en propre :

- un atome de titane en propre au centre de la maille, et 8 atomes de titane à chacun des sommets, partagé chacun entre 8 mailles, soit $1 + 8/8 = 2$ atomes de titane en propre ;
- 2 atomes d'oxygène en propre, et 4 atomes d'oxygène partagé chacun entre 2 mailles, soit $2 + 4/2 = 4$ atomes d'oxygène en propre, en accord avec la formule TiO_2 .

La masse volumique du rutile vaut

$$\mu_{\text{rutile}} = \frac{m(\text{maille})}{\mathcal{V}(\text{maille})} = \frac{2\mathcal{M}(\text{Ti}) + 4\mathcal{M}(\text{O}_2)}{\mathcal{N}_{\text{A}} a b c} = 4,25 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

IV.A.3)

S'il y a contact des ions O^{2-} des plans horizontaux, ils forment un carré de côté $2r(\text{O}^{2-}) = 252 \text{ pm}$, de diagonale $d = 2\sqrt{2}r(\text{O}^{2-}) = 356 \text{ pm}$, qui délimite un site de rayon $r = d/2 - r(\text{O}^{2-}) = 52 \text{ pm}$.

Le rayon des sites est inférieur au rayon ionique de Ti^{4+} , donc il y a tangence entre les atomes de titane et les atomes d'oxygène dans la structure, qui est donc stable.

IV.B – étude de l'équilibre d'adsorption du polluant

IV.B.1)

$$K_3 = \frac{a(M - H - M)}{a(MM) \cdot a(H_{\text{aq}})}$$

IV.B.2)

D'après la loi de van't Hoff, intégrée en supposant $\Delta_r H^\ominus$ indépendante de la température

$$\frac{d(\ln K_3)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} ; \ln \left(\frac{K_3(T_2)}{K_3(T_1)} \right) = \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) ; \Delta_r H^\ominus = R \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^{-1} \ln \left(\frac{K_3(T_2)}{K_3(T_1)} \right)$$

Avec les données de l'énoncé

$$\Delta_r H^\ominus = 21,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

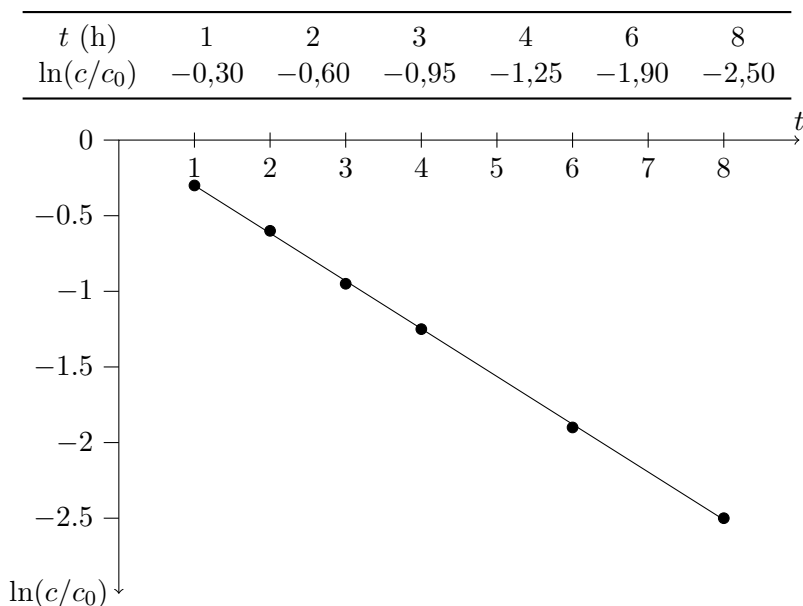
IV.C – étude expérimentale de la cinétique de dégradation du polluant

IV.C.1)

Si la dégradation est d'ordre 1 par rapport à l'héliantine

$$\frac{dc(H)}{dt} = -k_1 c(H) ; c(t) = c_0 e^{-k_1 t} ; \ln \left(\frac{c(t)}{c_0} \right) = -k_1 t$$

On peut représenter le graphe de $\ln(c/c_0)$ en fonction du temps, ou effectuer directement la régression linéaire pour vérifier que la dépendance est linéaire, ce qui valide l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1.



La régression linéaire conduit à

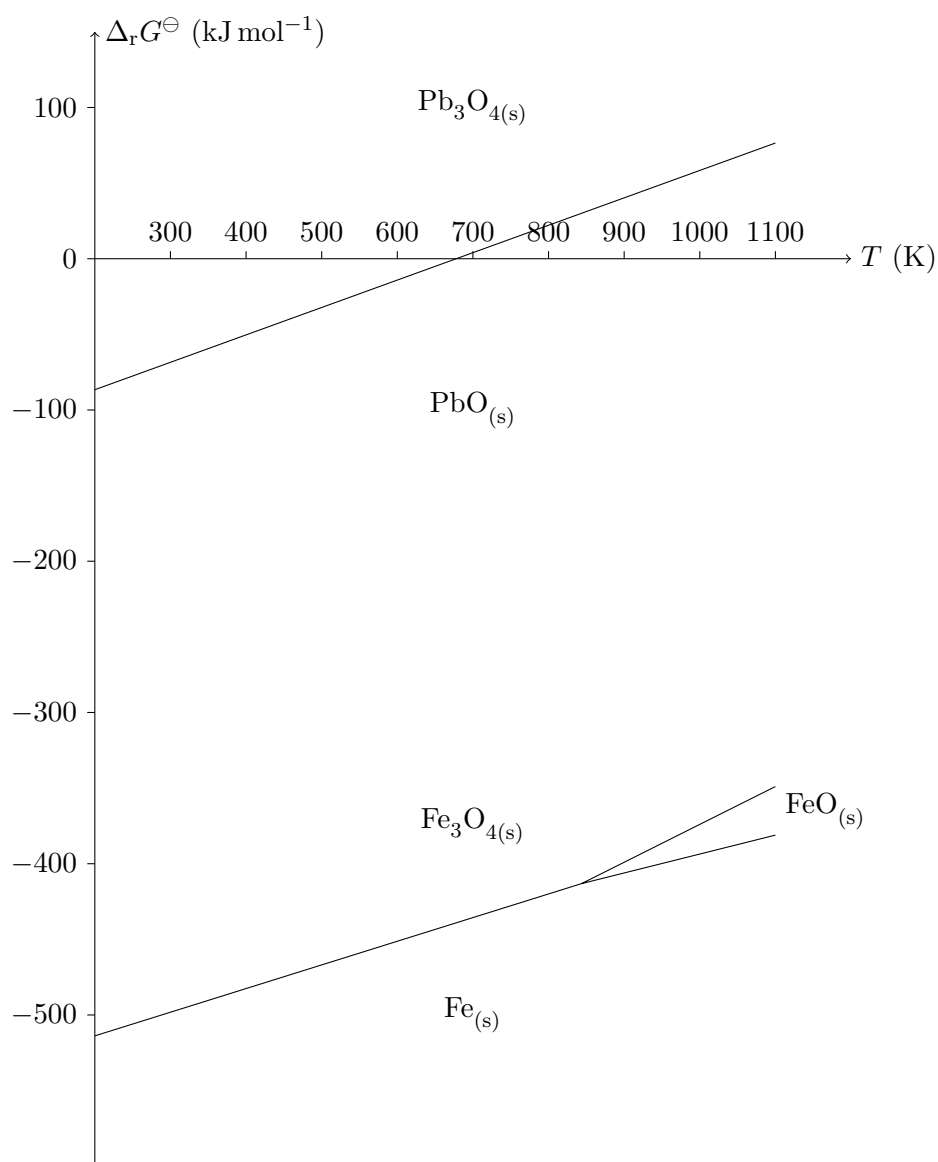
$$\ln \left(\frac{c}{c_0} \right) = -0,316t + 1,5 \times 10^{-2} ; r = 0,9995$$

Le résultat est cohérent avec une cinétique d'ordre 1

IV.C.2)

D'après la régression linéaire

$$k_1 = 0,316 \text{ h}^{-1} = 8,78 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$



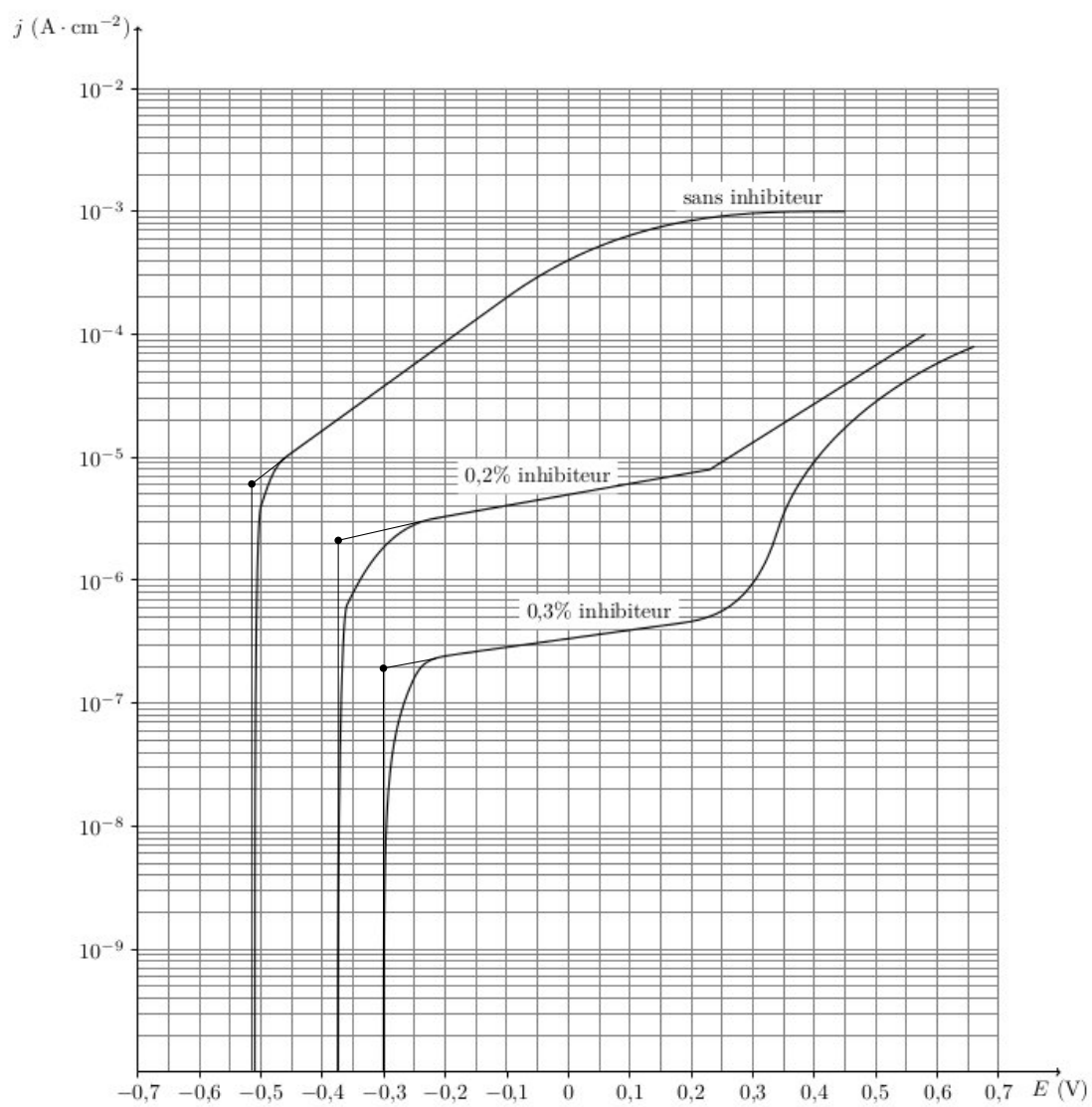


Figure C