

Ce sujet est accompagné d'un document réponse à remettre avec la copie.

Ce sujet aborde diverses méthodes, physiques et chimiques, de traitement de surface. Il est composé de deux problèmes indépendants. La **partie I** s'intéresse au traitement de surface par faisceau laser. Les parties **II**, **III** et **IV** présentent quelques propriétés de revêtements chimiques de surface.

Les données sont regroupées en fin d'énoncé. Les résultats numériques seront donnés avec un nombre de chiffres significatifs compatible avec celui utilisé pour les données.

## I Traitement de surfaces par faisceau laser

Le traitement de surfaces par faisceau laser s'est considérablement développé ces dernières décennies et les applications de cette technique sont nombreuses et variées. On peut citer par exemple le traitement de surface des métaux, le décapage de peintures, de pierres, les applications liées au domaine médical (ophtalmologie, dermatologie)... Le sujet propose d'abord une modélisation simplifiée des phénomènes physiques mis en jeu, puis une illustration par l'exemple de la trempe en surface d'un acier.

### I.A – Interaction laser-matière

On considère un milieu métallique conducteur linéaire isotrope homogène, non magnétique. La conduction est assurée par des électrons, de masse  $m$  et de charge  $-e$ . On note  $n$  la densité particulaire des électrons.

#### I.A.1) Conductivité complexe du milieu métallique

##### a) Modèle de Drude

Les électrons mobiles, de vitesse  $\vec{v}$  sont soumis au champ électromagnétique  $(\vec{E}, \vec{B})$  issu du laser ainsi qu'à une force d'amortissement visqueux  $\vec{f}_v = -(m/\tau_c)\vec{v}$  traduisant l'interaction des électrons avec le milieu.  $\tau_c$  correspond à la durée moyenne entre deux collisions de porteurs de charge. Appliquer la relation fondamentale de la dynamique à un électron dont on négligera le poids.

b) Simplifier, en le justifiant, cette relation dans le cas d'électrons non relativistes. On fera l'hypothèse que la norme maximale du champ magnétique dans le métal est peu différente de celle dans le vide.

c) En déduire que la conductivité complexe  $\underline{\gamma}$  du conducteur vérifiant  $\underline{j} = \underline{\gamma}\underline{E}$  s'écrit  $\underline{\gamma} = \gamma_0/(1 + i\omega\tau_c)$  où  $\omega$  représente la pulsation du champ électromagnétique et où  $\underline{j}$  est le vecteur complexe densité volumique de courant. Exprimer  $\gamma_0$  en fonction de  $n$ ,  $e$ ,  $m$  et  $\tau_c$ .

d) Dans le cas du laser CO<sub>2</sub> utilisé, montrer que l'on ne peut pas assimiler la conductivité complexe du conducteur à sa conductivité statique  $\gamma_0$ . Écrire  $\underline{\gamma}$  sous la forme  $\underline{\gamma} = \gamma' - i\gamma''$  et exprimer  $\gamma'$  et  $\gamma''$  en fonction de  $\gamma_0$ ,  $\omega$  et  $\tau_c$ .

#### I.A.2) Neutralité du conducteur

a) Déterminer l'équation différentielle complexe vérifiée par la densité volumique de charge  $\rho$ .

b) Intégrer l'équation en prenant comme condition initiale  $\rho = \rho_0$  à  $t = 0$  et montrer que la solution réelle se met sous la forme  $\rho = \rho_0 e^{-t/\tau_d} \cos(\omega_d t)$ . Exprimer  $\tau_d$  et  $\omega_d$  en fonction de  $\gamma_0$ ,  $\tau_c$ ,  $\omega$  et  $\varepsilon_0$ .

c) Calculer  $\tau_d$  et en déduire que l'on peut considérer le conducteur comme neutre électriquement dans le cas du laser CO<sub>2</sub> utilisé.

#### I.A.3) Relation de dispersion

a) Donner les équations de Maxwell en tenant compte de l'approximation précédente.

b) Montrer, à l'aide d'un calcul numérique, qu'un terme peut être négligé dans l'équation de Maxwell-Ampère.

c) Déterminer l'équation de propagation satisfaite par le champ électrique  $\vec{E}$ .

d) On recherche le champ  $\vec{E}$  sous la forme  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \underline{k}z)} = E_0 e^{i(\omega t - \underline{k}z + \varphi_0)} \vec{u}_x$  où  $\underline{k}$  est *a priori* complexe et où  $\vec{u}_x$  est un vecteur unitaire dans une base cartésienne. Établir la relation de dispersion en fonction de  $\underline{\gamma}$  notamment.

e) On note  $\underline{k} = k' - ik''$ . Donner, en fonction de  $k'$  et  $k''$ , l'expression du champ électrique réel.

f) Quelle inégalité doit vérifier le produit  $k'k''$  pour que le milieu soit absorbant ? Montrer, en s'aidant de la relation de dispersion, que cette condition est satisfaite.

La résolution des équations de Maxwell donne le champ électromagnétique suivant :

$$\begin{cases} \vec{E} = E_0 e^{-k''z} \cos(\omega t - k'z + \varphi_0) \vec{u}_x \\ \vec{B} = \frac{E_0}{\omega} e^{-k''z} (k' \cos(\omega t - k'z + \varphi_0) + k'' \sin(\omega t - k'z + \varphi_0)) \vec{u}_y \end{cases}$$

On note par la suite  $\underline{n} = n' - in''$  l'indice complexe du milieu vérifiant  $\underline{k} = k_0 \underline{n} = (\omega/c) \underline{n}$ , avec  $n'$  l'indice de réfraction du milieu et  $n''$  l'indice d'extinction.

#### I.A.4) Coefficient d'absorption en intensité dans le milieu

a) Déterminer l'expression de l'intensité  $\langle \|\vec{\Pi}\| \rangle_t$  où  $\langle \cdot \rangle_t$  désigne l'opérateur valeur moyenne temporelle et  $\vec{\Pi}$  le vecteur de Poynting. On notera  $I'_0$  l'intensité en  $z = 0$ .

b) En déduire que l'on peut faire intervenir une longueur caractéristique d'absorption en intensité  $L_a$  dont on donnera l'expression en fonction de  $\omega$ ,  $c$  et  $n''$ .

c) En faisant un bilan de puissance sur une tranche de conducteur comprise entre  $z$  et  $z + dz$ , établir en fonction de  $L_a$ ,  $I'_0$  et  $z$ , l'expression  $P_v(z)$  de la puissance volumique absorbée par le conducteur.

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

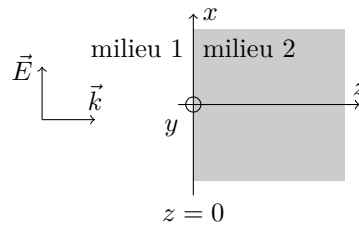


Figure 1

On étudie le comportement de l'onde électromagnétique émise par le laser à l'interface air / milieu représenté **figure 1**. On note 1 le milieu « air » dont l'indice optique est assimilé à celui du vide :  $n_1 = 1$ . Le milieu conducteur, noté 2, a pour indice complexe  $\underline{n}_2 = n'_2 - in''_2$ . On se limite au cas d'une onde incidente plane progressive monochromatique se propageant normalement à la surface de discontinuité de milieu  $z = 0$  :  $\vec{E}_i = E_0 e^{i(\omega t - k_0 z)} \vec{u}_x$ .

a) Rappeler les lois de Descartes pour la réflexion et la transmission en précisant sur un schéma les notations utilisées. On tracera les rayons dans le cas d'un milieu 2 plus réfringent que le milieu 1.

b) En déduire, dans le cas d'une incidence normale, une conséquence simple sur les directions de polarisation des ondes réfléchies et transmises.

On montre alors que le coefficient de réflexion en intensité

$$R = \frac{\langle \|\vec{\Pi}_r(z=0, t)\| \rangle_t}{\langle \|\vec{\Pi}_i(z=0, t)\| \rangle_t}$$

où  $\vec{\Pi}_i(z, t)$  et  $\vec{\Pi}_r(z, t)$  sont respectivement les vecteurs de Poynting des ondes incidente et réfléchie vaut

$$R = \frac{(1 - n'_2)^2 + n''_2{}^2}{(1 + n'_2)^2 + n''_2{}^2}$$

c) En déduire l'expression  $P_v(z)$  de la puissance volumique absorbée par le conducteur, en fonction de  $L_a$ ,  $R$ ,  $z$  et  $I_0$  intensité du laser.

d) La **figure 2** donne, pour l'acier, les variations de  $n'_2$  et  $n''_2$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  du champ électromagnétique. En déduire la valeur de  $R$  pour le laser à  $\text{CO}_2$ . Commenter la valeur obtenue.

#### I.B – Étude thermique

On note  $\mu$  la masse volumique du milieu,  $c$  sa capacité thermique massique à pression constante et  $K$  sa conductivité thermique. Ces grandeurs seront, en première approximation, supposées constantes. On se place dans le cadre d'un phénomène unidimensionnel, la température dans le milieu  $T(z, t)$  n'étant fonction que de  $z$  et  $t$ .

Lors d'une phase de chauffage, les échanges thermiques par convection, diffusion et rayonnement en  $z = 0$  étant négligeables devant la puissance délivrée par le laser, ils ne sont pas pris en compte par la suite. De même, on néglige le transfert thermique prélevé par le matériau pour tout changement de phase solide (passage d'une variété allotropique à une autre). On considère la section  $S$  du matériau éclairée par le laser lorsque celui-ci est en fonctionnement.

**I.B.1)** Établir l'équation aux dérivées partielles, notée (1), satisfaite par  $T(z, t)$  pour  $z > 0$  lorsque le laser n'est pas en fonctionnement. On introduira la diffusivité thermique  $D = K/(\mu c)$  du matériau et on donnera son unité.

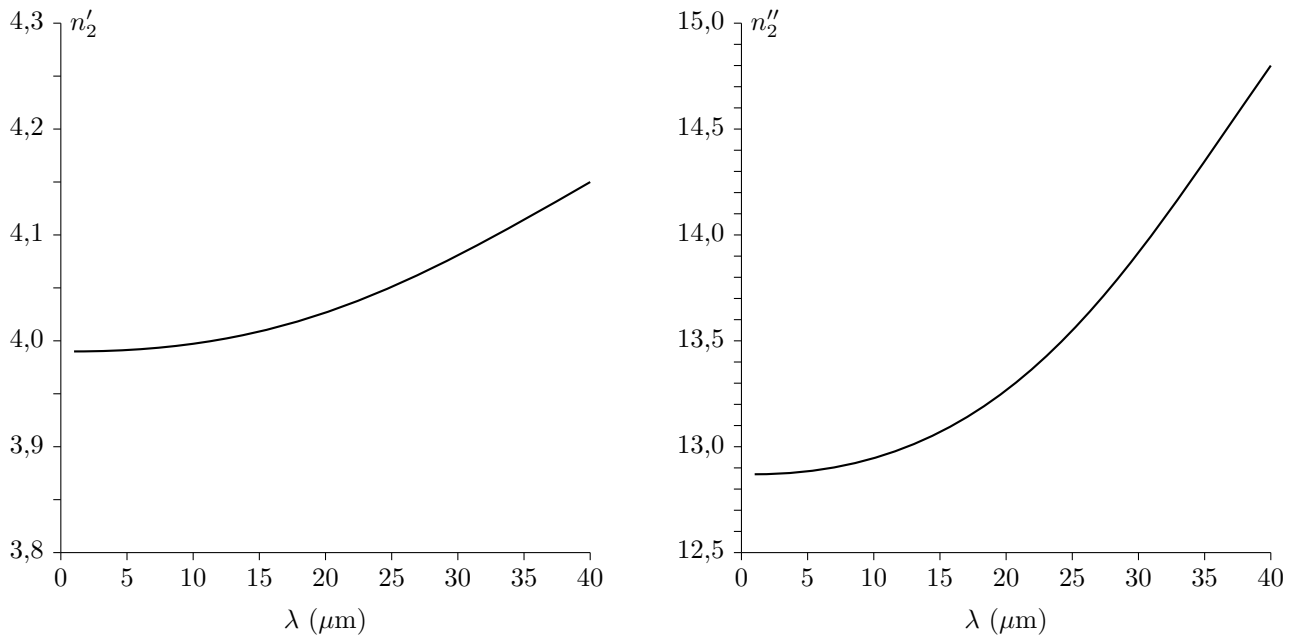


Figure 2

**I.B.2)** Le laser émet maintenant une impulsion d'intensité  $I_0$  et de durée  $\tau$ . Établir, en fonction notamment de  $P_v(z)$  (défini à la [question I.A.5c](#)), la nouvelle équation aux dérivées partielles, notée (2), satisfaite par  $T(z, t)$  pour  $t \leq \tau$  et  $z > 0$ .

**I.B.3)** À l'aide d'une analyse dimensionnelle, définir la longueur de diffusion thermique  $L_D$ , fonction de  $D$  et de  $\tau$ .

Les deux longueurs caractéristiques  $L_D$  et  $L_a$  permettent de définir deux régimes de chauffage :

- le chauffage surfacique pour lequel  $L_a \ll L_D$ , l'absorption se fait alors sur de faibles profondeurs et le profil de température dépend essentiellement des propriétés thermiques du milieu ;
- le chauffage volumique pour lequel  $L_a \gg L_D$  et où le profil de température dépend essentiellement des propriétés optiques du milieu.

**I.B.4)** Traduire par deux relations les conditions aux limites satisfaites par  $T(z, t)$  en  $z = 0$  et en  $z = +\infty$ , sachant qu'à l'instant  $t = 0$ , le milieu est à l'équilibre thermique, à la température  $T_0$ .

Avec les conditions initiale et limites précédentes, la résolution de l'équation (2) donne les solutions analytiques approchées suivantes :

- $T(z = 0, t) = T_0 + \frac{2I'_0\sqrt{Dt}}{K\sqrt{\pi}}$  pour la température de surface du matériau dans le cas d'un chauffage surfacique ;
- $T(z, t) = T_0 + \frac{I'_0 t}{L_a \mu c} e^{-\alpha z}$  dans le cas d'un chauffage volumique.

**I.B.5)** On considère l'acier dont les caractéristiques physiques sont données en fin d'énoncé. Pour  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ , la longueur caractéristique d'absorption de l'acier vaut  $L_a = 1,8 \times 10^{-12} \text{ m}$ .

a) On relève, à l'aide d'un pyromètre infrarouge la température de surface de l'acier au niveau de la surface éclairée par le laser. On note au cours du temps les valeurs suivantes :

$t \text{ (s)}$	0	$10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-4}$	$10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	$8,2 \times 10^{-3}$
$T \text{ (°C)}$	20	73,2	138,9	257,9	432,1	552,0	941,3	1209,4	1543,2

En expliquant votre démarche, déterminer la nature, surfacique ou volumique, du chauffage.

b) À l'aide d'une régression linéaire, évaluer numériquement  $I'_0$ . En déduire  $R$ . Comparer à la valeur trouvée à la [question I.A.5d](#).

c) On souhaite réaliser une trempe superficielle de l'acier afin d'obtenir une dureté très élevée en surface. Pour cela, on chauffe l'acier de façon à passer de la variété allotropique  $\alpha$  de l'acier à la variété allotropique  $\gamma$  (acier martensitique) sans toutefois dépasser la température de fusion  $T_f$  de l'acier. Calculer les valeurs numériques minimale  $\tau_{\min}$  et maximale  $\tau_{\max}$  du temps de chauffe  $\tau$  permettant de respecter cette double contrainte.

d) Conclure quant à la validité de l'hypothèse d'un chauffage surfacique ou d'un chauffage volumique.

e) La [figure 3](#) donne le profil de température dans l'acier après un temps de chauffe de 8,2 ms. Déterminer, dans le cas où la surface est en limite de fusion, la profondeur sur laquelle s'effectue réellement la trempe de l'acier.

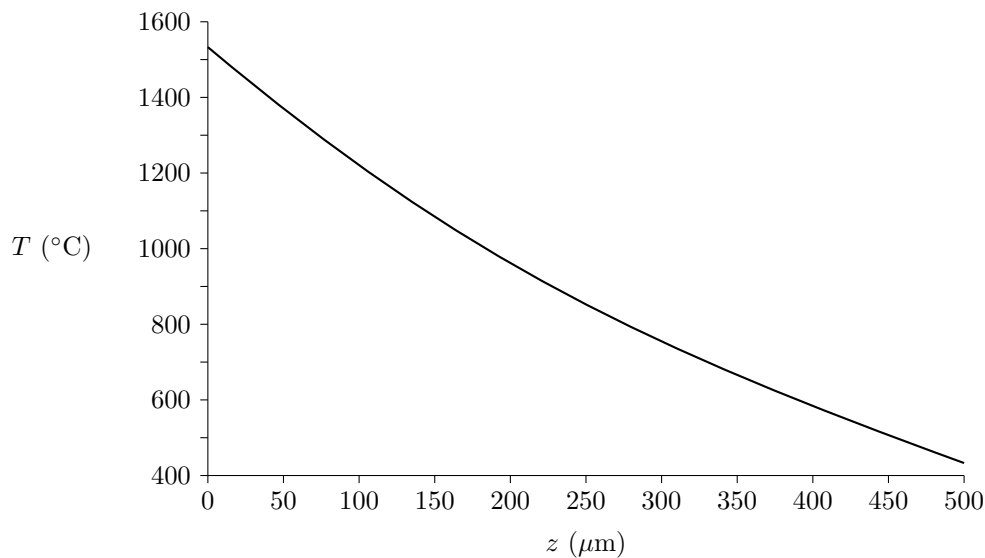


Figure 3

f) Un dispositif, non étudié, permet d'obtenir une section  $S$  du faisceau laser carrée en  $z = 0$ , de côtés selon  $\vec{u}_x$  et  $\vec{u}_y$ . Le laser est fixe et émet en continu. La pièce à traiter est translatée selon  $\vec{u}_x$  à vitesse constante. Déterminer la vitesse de translation  $v_1$  de l'acier pour obtenir une profondeur de trempe maximale. Conclusion ?

## II Inhibiteurs de corrosion

On appelle inhibiteur de corrosion un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, permet de ralentir voire de stopper la corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. On s'intéressera en particulier dans cette partie aux inhibiteurs de corrosion du fer que sont le minium de plomb, les amines et les carboxylates.

### II.A – Le minium de plomb $\text{Pb}_3\text{O}_4$

Le minium de plomb a longtemps été utilisé dans les sous-couches primaires des peintures anti-corrosion appliquées sur le fer pour le protéger. C'est le minium de plomb qui confère à ces sous-couches leur couleur orange.

**II.A.1)** Sur le diagramme d'Ellingham fourni **figure A** du document réponse, attribuer les domaines d'existence à chacune des espèces prises en compte dans le tracé du diagramme : Fe,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , FeO. On justifiera la réponse en s'appuyant sur les nombres d'oxydation des espèces concernés.

**II.A.2)** Déterminer l'équation de la droite d'Ellingham du couple  $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}/\text{PbO}_{(s)}$ . On notera  $\Delta_r G_4^0$  l'enthalpie libre standard de réaction de ce couple. Ajouter cette droite sur le diagramme de la **figure A** du document réponse.

**II.A.3)** Le minium de plomb réagit avec le fer pour donner comme produits PbO et FeO. Justifier que cette réaction peut avoir lieu. Comment nomme-t-on le type de protection réalisée ?  $\text{FeO}_{(s)}$  n'étant pas une espèce stable du fer sur le plan thermodynamique aux températures extérieures rencontrées, comment peut-on la qualifier ?

### II.B – Autres inhibiteurs

Pour des raisons de toxicité, on essaie de remplacer le minium de plomb par d'autres inhibiteurs. Il existe de nombreux composés organiques inhibiteurs de la corrosion. On peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière à la surface du métal permettant le blocage des sites anodiques, ou cathodiques, ou les deux dans le cas de l'inhibiteur mixte.

**II.B.1)** Sur le diagramme potentiel-pH fourni **figure B** du document réponse, indiquer les domaines de stabilité des espèces suivantes du fer :  $\text{Fe}_{(s)}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Indiquer également où se situent les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation.

**II.B.2)** Tracer sur le diagramme potentiel-pH fourni **figure B** du document réponse, la droite  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . En milieu acide désaéré, écrire l'équation d'oxydation du fer.

**II.B.3)** Qu'appelle-t-on « site anodique » ? Justifier de façon détaillée à l'aide d'un schéma sur l'exemple du fer (toujours en milieu acide désaéré).

**II.B.4)** Dans le cas où on utilise un inhibiteur anodique, expliquer pourquoi l'altération locale du film peut entraîner une corrosion en profondeur.

## II.C – Amines et carboxylates

Les molécules les plus couramment utilisées dans le cas de la protection de l'acier par inhibiteur sont les amines ou les carboxylates  $\text{RCOO}^-$  (sels d'acides carboxyliques).

**II.C.1)** Les amines, de formule  $\text{R}-\text{NH}_2$ , participent au couple acide-base  $\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2$ . Présente dans l'inhibiteur, on dit que la fonction amine a une action neutralisante. Justifier le rôle protecteur de la fonction amine.

**II.C.2)** Une étude expérimentale est effectuée sur des échantillons d'acier trempés dans une solution contenant un inhibiteur qui possède à la fois les fonctions amine et carboxylate. L'idée est la suivante : l'échantillon se couvre d'un film d'inhibiteur et on cherche à évaluer la protection ainsi obtenue.

On met en œuvre un montage à trois électrodes : une électrode de travail (qui est recouverte d'une couche d'acier dont on étudie la corrosion), une électrode de référence et une contre-électrode. On trace (cf **figure C** du document réponse) les courbes intensité-potential relatives à l'électrode de travail pour différentes concentrations d'inhibiteur (le potentiel en abscisse étant fourni par rapport à l'électrode au calomel saturée ou ECS, qui sert de référence). L'échelle verticale est logarithmique.

a) Quels sont les deux effets dus à la présence d'inhibiteur ? En quoi ces deux effets permettent-ils d'expliquer l'action inhibitrice de la solution ?

b) Pour 0,3% d'inhibiteur et un potentiel de 0,40 V (par rapport à l'ECS), donner les valeurs des densités du courant anodique, du courant traversant l'ECS et du courant à la contre-électrode. Pourquoi utilise-t-on une contre-électrode ?

c) Déterminer graphiquement les densités de courant de corrosion sans inhibiteur, avec 0,2% d'inhibiteur et avec 0,3% d'inhibiteur. Pour cela, on trace la tangente au plateau anodique et on détermine le point d'intersection avec le potentiel de corrosion.

d) Évaluer le pouvoir protecteur (ou pourcentage de protection défini ci-dessous) pour les solutions à 0,2 et 0,3% en inhibiteur.

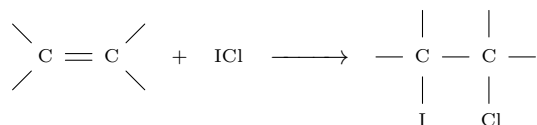
Pouvoir protecteur  $P = 100 \frac{j_{\text{corr}} - j_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{j_{\text{corr}}}$  où  $j_{\text{corr}}$  est la densité de courant de corrosion en absence d'inhibiteur et  $j_{\text{corr}}^{\text{inh}}$  est la densité de courant en présence d'inhibiteur.

## III Les huiles siccatives

La peinture à l'huile utilise une huile dite siccative, en général l'huile de lin. La siccativité de l'huile est une propriété relative au durcissement : celui-ci se fait par auto-oxydation, l'oxygène de l'air casse les doubles liaisons carbone-carbone et il se crée des liaisons entre les molécules d'huile. C'est donc une polymérisation qui se produit. Un indicateur lié à cette propriété est la mesure de l'indice d'iode : on considère qu'une huile est siccative lorsque son indice d'iode est supérieur à 150. On peut mentionner que la peinture utilisée pour le recouvrement de la Tour Eiffel est très riche en huile siccative.

**III.A** – Comment appelle-t-on la formation d'un polymère en trois dimensions (comme celui qui se forme lors du séchage de l'huile) ?

On appelle indice d'iode la masse de dihalogène, exprimée en grammes de diiode qui pourrait se fixer sur 100 grammes de la substance étudiée. Il caractérise le degré d'insaturation d'une huile ou d'une graisse. Les halogènes sont fixés sur les doubles liaisons à partir d'une solution de monochlorure d'iode  $\text{ICl}$  à  $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans l'acide acétique (cette solution est appelée réactif de Wijs).



On fait réagir l'excès de  $\text{ICl}$  avec  $\text{I}^-$  pour donner  $\text{I}_2$  et  $\text{Cl}^-$  selon :  $\text{ICl} + \text{I}^- = \text{I}_2 + \text{Cl}^-$ . Le diiode formé est dosé par le thiosulfate de sodium. On pèse  $m = 0,100 \text{ g}$  d'huile de lin, que l'on verse dans  $v_w = 10 \text{ mL}$  de réactif de Wijs. On ajoute  $v_h = 10,0 \text{ mL}$  d'iodure de potassium à 10%, puis on dose par du thiosulfate de sodium à  $c_t = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'équivalence est repérée pour un volume  $v_e = 6,20 \text{ mL}$  de thiosulfate de sodium ajouté.

**III.B** – Par rapport au réactif de Wijs, l'huile utilisée doit-elle être en excès ou en défaut ?

**III.C** – Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage ; déterminer la constante d'équilibre  $K_{eq}$  de cette réaction à  $25^\circ\text{C}$ .

**III.D** – Déterminer la quantité de matière  $n_1$  d'iodure de potassium qui a été consommé ; en déduire la quantité de matière  $n_2$  de monochlorure d'iode qui a réagi avec l'huile dosée.

**III.E** – Calculer l'indice d'iode, noté  $I_i$ , de l'huile de lin dosée.

## IV Les peintures dépolluantes

TiO<sub>2</sub> se comporte comme un photocatalyseur. Cette propriété peut être mise à profit pour détruire des polluants présents dans l'atmosphère. TiO<sub>2</sub> existe essentiellement sous deux formes allotropiques : rutile et anatase.

### IV.A – Étude de la structure du rutile

On s'intéresse dans un premier temps à la structure du rutile, dont la maille élémentaire est représentée **figure 4** (elle s'inscrit dans un parallélépipède). Les ions Ti<sup>4+</sup> sont situés aux coins et au centre du parallélépipède et représentés en gris clair.

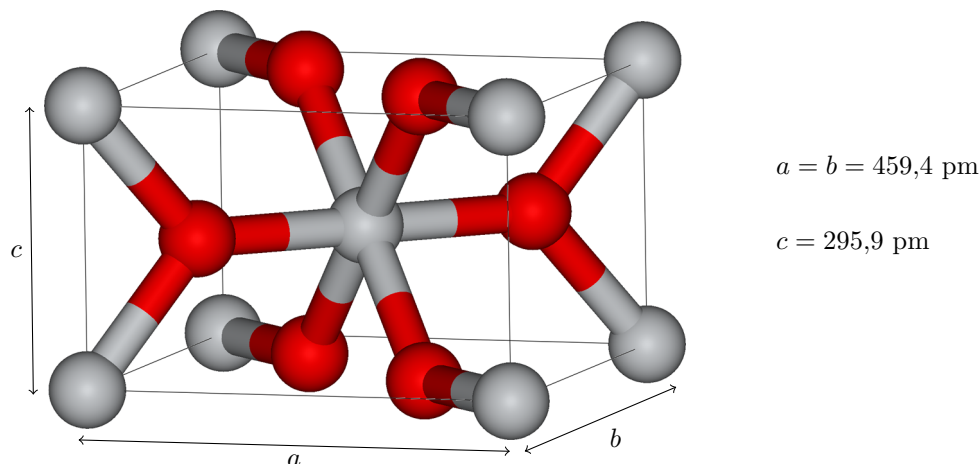


Figure 4

**IV.A.1)** Indiquer les coordinences Ti<sup>4+</sup>/O<sup>2-</sup> et O<sup>2-</sup>/Ti<sup>4+</sup>.

**IV.A.2)** Déterminer la masse volumique du rutile, notée  $\mu_{\text{rutile}}$ .

**IV.A.3)** On prend comme hypothèse de travail qu'il y a contact entre les ions O<sup>2-</sup> des plans horizontaux. En considérant les ions O<sup>2-</sup> des plans supérieur et inférieur entourant l'ion Ti<sup>4+</sup> central, déterminer le rayon des sites (occupés par Ti<sup>4+</sup>), puis justifier la stabilité de l'empilement.

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

Une expérience est menée en solution aqueuse ; il s'agit de l'adsorption sur TiO<sub>2(s)</sub> d'un colorant, l'hélianthine, notée H, de masse molaire 305 g · mol<sup>-1</sup>. Symboliquement, le site d'adsorption entre deux atomes est noté MM et M – H – M est la molécule chimisorbée.

L'équilibre considéré est alors :



À 298 K, on trouve une constante de réaction  $K_3$  égale à 18940. À 308 K, on trouve qu'elle vaut 25080.

**IV.B.1)** Exprimer  $K_3$ , la constante de **l'équilibre IV.1**, en fonction des activités des espèces mentionnées.

**IV.B.2)** Déterminer l'enthalpie standard de la **réaction IV.1** ; cette donnée ainsi que l'entropie standard de réaction, est supposée indépendante de la température et on l'exprimera en kJ · mol<sup>-1</sup>.

### IV.C – Étude expérimentale de la cinétique de dégradation du polluant

Toujours avec l'hélianthine, on effectue une série de mesures de concentration en fonction du temps ; l'hélianthine est initialement à la concentration de 12,0 mg · L<sup>-1</sup>, l'expérience est effectuée à 298 K.

Temps d'irradiation (h)	1	2	3	4	6	8
Concentration (mg · L <sup>-1</sup> )	8,89	6,59	4,64	3,44	1,79	0,985

**IV.C.1)** Montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'hélianthine. On détaillera le raisonnement et les calculs éventuels effectués (ou le graphe utilisé).

**IV.C.2)** Déterminer la constante de vitesse de la réaction à 298 K.

## Données

On note  $i$  l'imaginaire pur tel que  $i^2 = -1$ .

### Caractéristiques du laser à $\text{CO}_2$

Longueur d'onde	$\lambda = 1,06 \times 10^{-5} \text{ m}$
Intensité	$I_0 = 1,00 \times 10^9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$
Section du faisceau laser	$S = 10,0 \text{ mm}^2$

### Caractéristiques de l'acier étudié

Temps moyen entre deux collisions de porteurs de charge	$\tau_c = 8,00 \times 10^{-15} \text{ s}$
Conductivité électrique statique	$\gamma_0 = 2,00 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
Conductivité thermique	$K = 30,0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Diffusivité thermique	$D = 2,00 \times 10^{-5} \text{ u.S.I.}$
Point de transformation allotropique $\alpha \rightarrow \gamma$	$T_a = 1029,2 \text{ }^\circ\text{C}$
Point de fusion	$T_f = 1543,2 \text{ }^\circ\text{C}$

### Quelques constantes

Vitesse de la lumière dans le vide	$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Permittivité du vide	$\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi 10^9} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Charge d'un électron	$-e = -1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Données diverses

Densité à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ d'une solution d'iodure de potassium à 10%	1,076
Rayon ionique du titane	74 pm
Rayon ionique de $\text{O}^{2-}$	126 pm

### Données thermochimiques considérées comme indépendantes de la température

Composé	$\text{Pb}_3\text{O}_{4(\text{s})}$	$\text{PbO}_{(\text{s})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$
$\Delta_f H^0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	-718,7	-219,1	
$S^0 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$	211,4	66,50	205,0

### Masses molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$\text{I}_2$	K	Ti	O
253,9	39,1	47,9	16,0

### Potentiels standard à $25 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	$\text{I}_2/\text{I}^-$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
-0,44 V	0,54 V	0,09 V

### Formulaire

$$\vec{\text{rot}} \vec{\text{rot}} \vec{E} = \vec{\text{grad}} \text{div} \vec{E} - \Delta \vec{E}$$

• • • FIN • • •

# CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC 2012

NOM : \_\_\_\_\_ PRÉNOMS : \_\_\_\_\_

Signature :

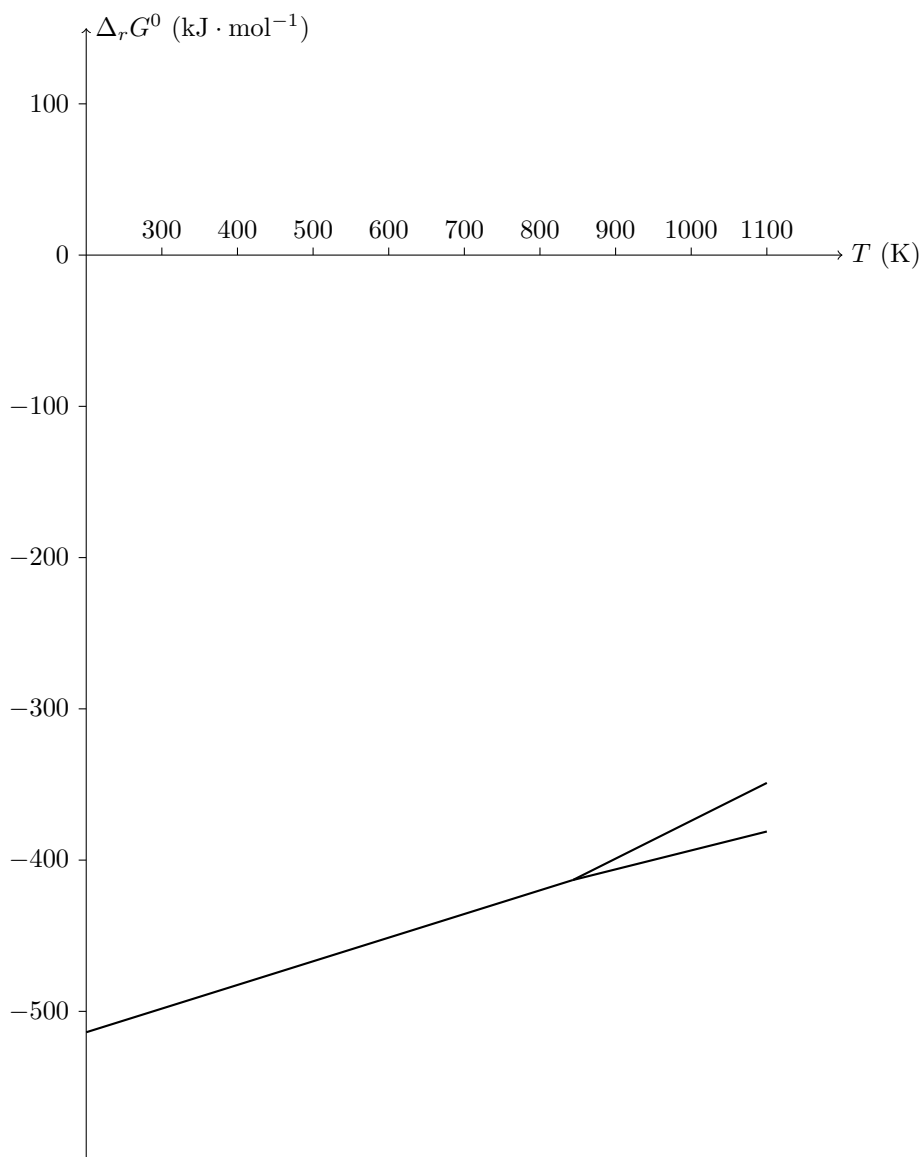
## Composition de **Physique–Chimie** Filière **PSI**

NUMÉRO DE PLACE

*Ne rien porter sur cette feuille avant  
d'avoir rempli complètement cet en-tête*

Équations des droites données pour 1 mole de dioxygène échangée (en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

- couple  $\text{FeO}_{(s)}/\text{Fe}_{(s)}$        $\Delta_r G_1^0 = -518700 + 125,1 T$
- couple  $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}/\text{Fe}_{(s)}$        $\Delta_r G_2^0 = -545100 + 156,4 T$
- couple  $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}/\text{FeO}_{(s)}$        $\Delta_r G_3^0 = -624300 + 250,3 T$



**Figure A** Diagramme d'Ellingham des espèces du fer



30 avril 2012 09:53

Ne rien écrire dans la partie barrée

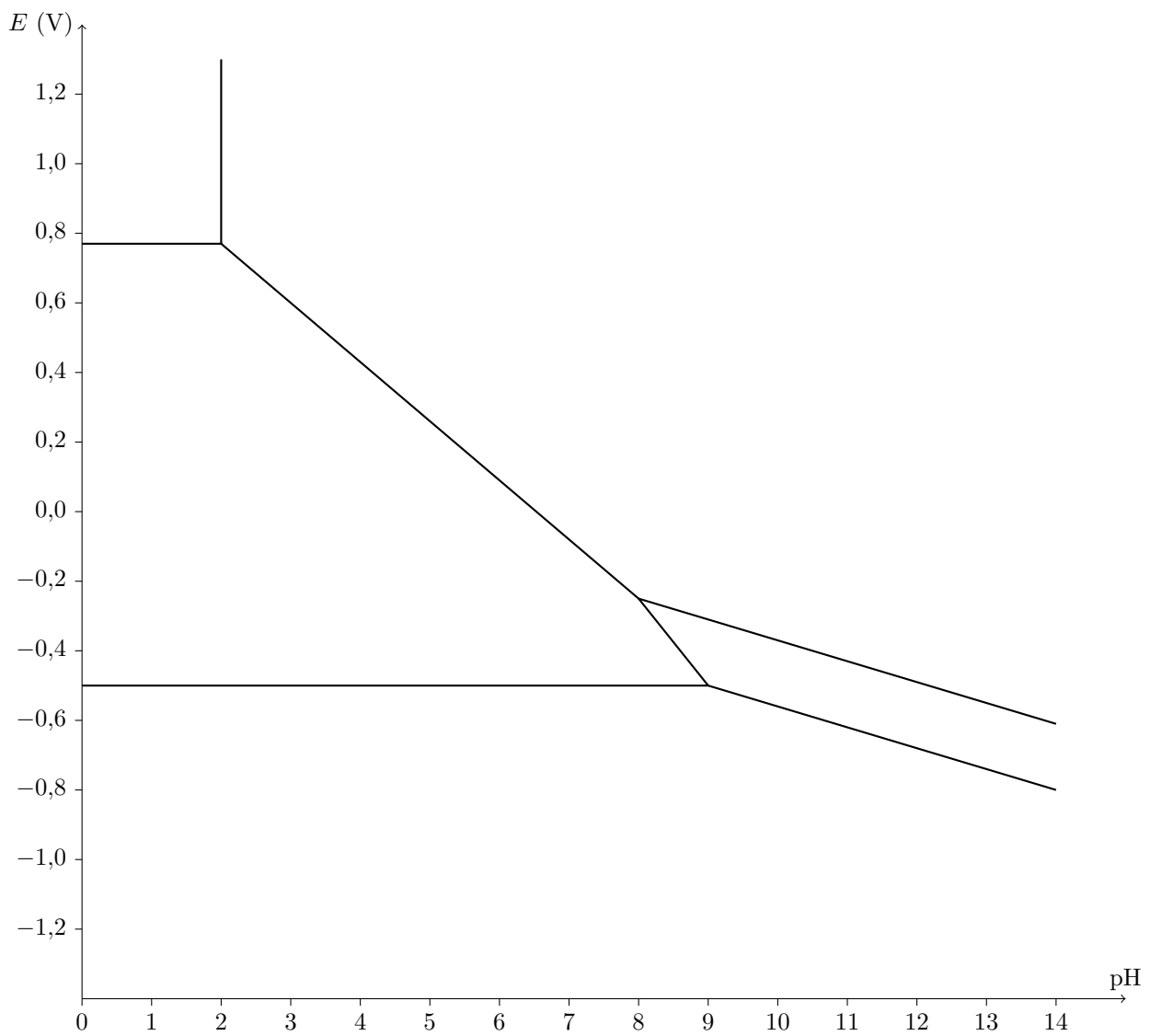
2011-009-DR

30 avril 2012 09:53

Ne rien écrire dans la partie barrée

2011-009-DR

Les espèces dissoutes ont une concentration de  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



**Figure B** Diagramme potentiel-pH du fer

30 avril 2012 09:53

Ne rien écrire

dans la partie barrée

2011-009-DR

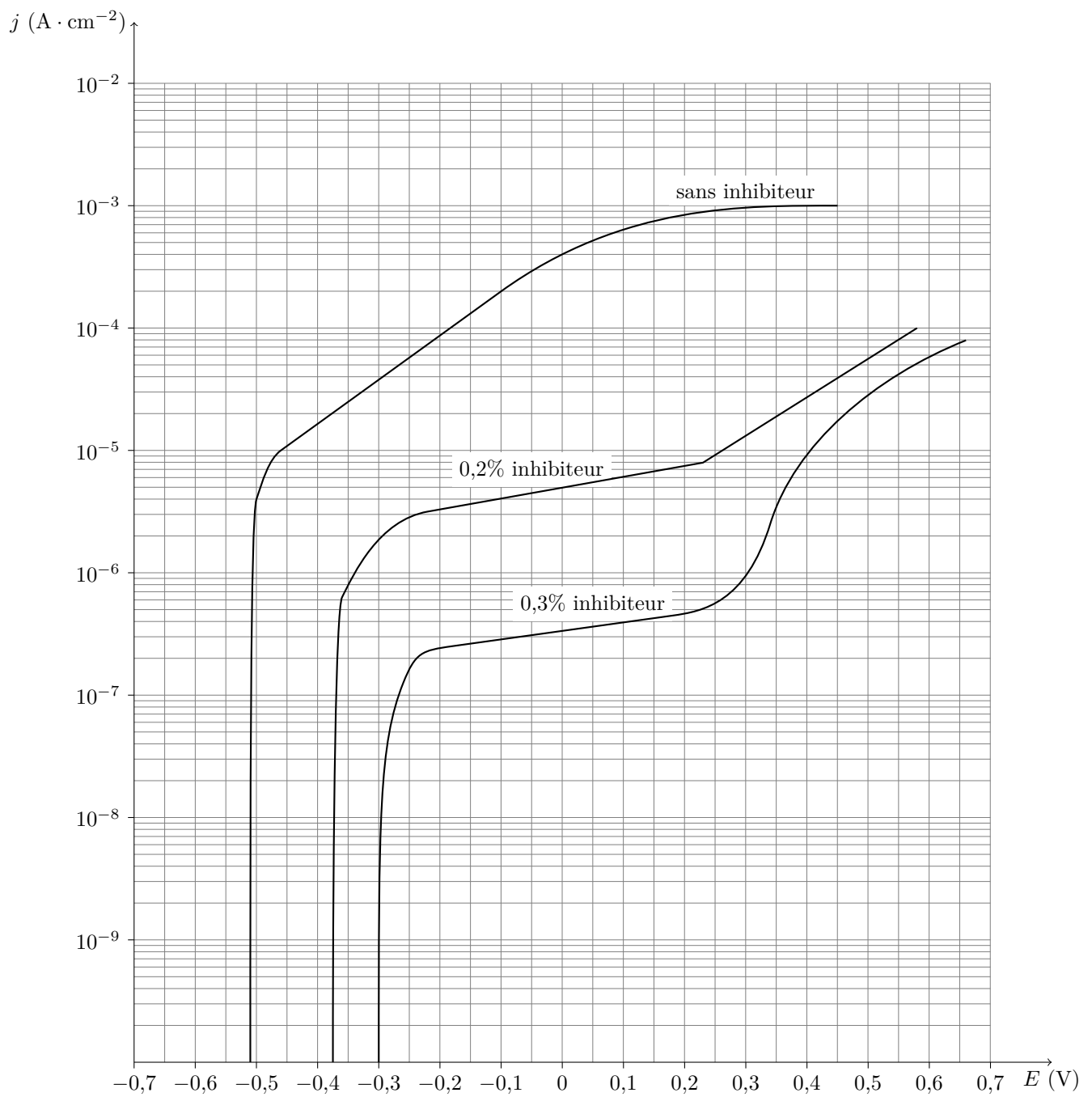


Figure C