

EXAMEN PROPEDEUTIQUE
13 JANVIER 2021



MATERIAUX : DE LA CHIMIE AUX PROPRIETES
Section Génie Mécanique

NOM :	Total des points : /100
Numéro de place :	

RAPPEL IMPORTANT

Vous n'avez droit à **aucune documentation**, à part le formulaire remis avec l'énoncé, que vous n'avez pas besoin de rendre avec votre copie.

Vous avez **droit à une calculatrice non programmable (Type TI 30...) ou programmable mise en mode examen (montrer aux assistants dans la salle que c'est bien le cas)**.

Seules les réponses développées et écrites sur ce questionnaire seront corrigées et compteront pour la note. Utilisez les feuilles de brouillon à la fin pour faire des calculs provisoires. Inscrivez les réponses finales dans les cases correspondantes, et résumez les calculs dans les cases également prévues à cet effet.

Laissez les feuilles de brouillon attachées au questionnaire, ou ré-agrafez les après (agrafeuses dans chaque salle à disposition). Vous pouvez aussi demander aux assistants des feuilles supplémentaires.

Les **réponses doivent être écrites LISIBLEMENT A L'ENCRE** (stylo-bille, feutre ou plume, les réponses au crayon sont considérées comme nulles).

Utilisez une **REGLE** pour les traits de construction dans un graphique. Les constructions trop approximatives seront jugées comme fausses.

LISEZ ATTENTIVEMENT LES DONNEES. Il y a 11 questions

Bon examen !

Question 1

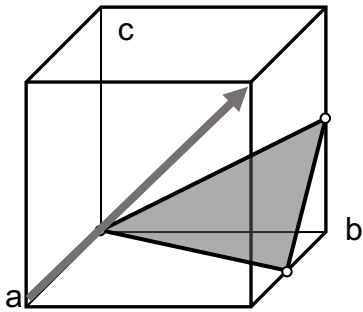
/ 12

Cochez la réponse juste, après avoir lu **ATTENTIVEMENT** (jusqu'au bout) la question.
(Attention : réponse juste +1 pt, réponse fausse -1 pt, total ≥ 0 pt).

	Vrai	Faux
a. Pour chaque réaction chimique spontanée effectuée à pression constante, l'entropie augmente.	☐	☐
b. Dans une structure cristalline cubique à faces centrées, les atomes sont organisés dans une structure compacte qui peut être vue comme un empilement de plans denses de type {111}.	☐	☐
c. L'énergie d'ionisation du sodium Na est plus petite que celle du chlore Cl.	☐	☐
d. La limite d'élasticité d'un matériau métallique ne dépend pas de la mobilité des défauts présents mais de la nature des liaisons atomiques dans ce métal.	☐	☐
e. La ténacité d'un matériau est un paramètre intrinsèque au matériau, elle est en générale plus élevée quand le matériau est ductile.	☐	☐
f. L'endurance d'un matériau est définie comme l'amplitude de la contrainte faisant casser le matériau après 10 millions de cycles pour un test de fatigue à contrainte moyenne nulle.	☐	☐
g. Pour caractériser la structure cristallographique d'un matériau cristallin, on peut utiliser des rayons X de longueur d'onde comparable à la distance caractéristique entre les plans atomiques, qui est de l'ordre de 10^{-6} mètres.	☐	☐
h. La diffusivité thermique d'un matériau, exprimée en Joules/m ² est le rapport entre sa conductivité thermique et le produit de sa masse volumique fois sa capacité thermique massique.	☐	☐
i. Dans le cas d'une dislocation coin, le vecteur de Burgers est orthogonal à la ligne de dislocation.	☐	☐
j. Si les liaisons entre les atomes d'une structure cubique sont représentées par le potentiel de Lennard Jones, alors la résistance maximale de la structure correspond à la distance interatomique pour laquelle la courbe de potentiel en fonction de la distance présente un point d'inflexion.	☐	☐
k. L'enthalpie de formation standard ΔH_f^0 à 298 K de l'acide acétique CH ₃ COOH (l) correspond à l'enthalpie de la réaction ΔH_r^0 de formation d'une mole de substance CH ₃ COOH selon : $2 \text{ C(s)} + 4 \text{ H(g)} + 2 \text{ O(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH (l)}$.	☐	☐
l. La demi-réaction d'une pile ayant le potentiel redox le plus élevé constitue la cathode.	☐	☐

Question 2 : Cristallographie

2a- Dans la structure cubique simple, quels sont les indices de Miller du plan grisé, et de la droite indiquée en gris? (2 pts)



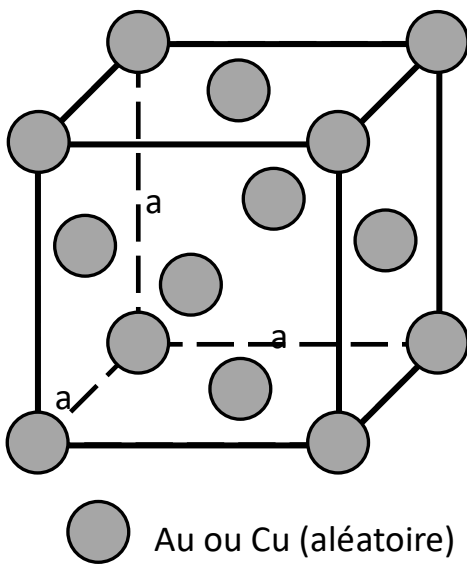
Réponse:

Plan :

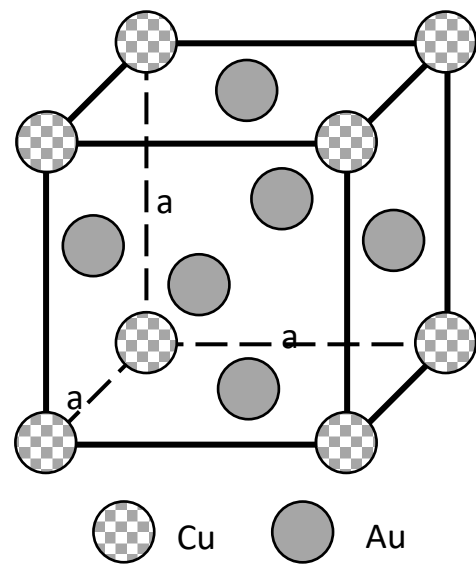
Droite:

2b- A haute température, l'alliage d'or Au-25%at.Cu est une solution solide, alors qu'à plus basse température il devient un intermétallique ordonné Au_3Cu (voir les structures ci-dessous). **Indiquez pour chacune de ces structures cristallines le réseau cristallin et entourez sur le dessin le motif.** (4 pts)

Alliage Au-25%at.Cu



Intermétallique Au_3Cu



Réseau :

2c. Dans un plan (111) d'une structure cristalline cubique, quelle direction $[hkl]$ est perpendiculaire à la direction $[1\bar{1}0]$? (2 pts)

$[110]$

$[\bar{1}10]$

$[22\bar{1}]$

$[11\bar{2}]$

$[\bar{1}12]$

Calculs :

.....

Question 3 : Choix des matériaux

On veut choisir un matériau qui convient bien pour faire un **bras de robot**, de section 1cm^2 , qui doit pouvoir soulever verticalement une masse de 100kg avec une accélération de 100 m.s^{-2} .

3a. Pour être le plus précis et rapide possible, il nous faut **minimiser la masse** du bras de robot. On considère trois matériaux possibles :

- un alliage d'aluminium (Module $E=70\text{GPa}$, densité 2.7g/cm^3),
- un composite (Module $E=120\text{GPa}$, densité 1.6 g/cm^3)
- une céramique à base d'Alumine (Module $E= 300\text{GPa}$, densité 3.8 g/cm^3).

Quel matériau choisiriez-vous, qui permette de minimiser la masse tout en gardant une déformation donnée en traction pour une géométrie donnée ?
(3 pts)

Calculs:

Réponse:

3b. Comme le bras de robot peut aussi **subir des chocs**, on voudrait aussi s'assurer que le matériau peut avoir des fissures orthogonales à l'axe du bras, jusqu'à 3 mm de long sans rupture catastrophique lorsqu'il est soumis à la charge de 100kg , avec l'accélération maximale demandée.

Pour les 3 matériaux ci-dessus, lequel ne donnera pas de rupture catastrophique ?

Pour cela, on donne les ténacités des matériaux, et on néglige la masse du bras dans le calcul.

(3 pts)

Aluminium : $K_{1c}=30\text{ MPa.m}^{0.5}$; Composite: $K_{1c}=3\text{ MPa.m}^{0.5}$; Céramique: $K_{1c}=4\text{ MPa.m}^{0.5}$

Calculs:

Réponse:

3c. Le robot devra travailler dans un environnement où la température peut changer entre 0°C et 100°C, et pour garder la précision, on voudrait s'assurer que la **dilatation thermique** du matériau choisi soit telle que notre bras, qui fait 1 mètre de long, ne s'allonge pas plus lors d'un changement de température entre 0 et 100°C non chargé que lorsqu'il est soumis à la charge de 100kg, avec l'accélération maximale demandée. Quels matériaux entrent dans cette catégorie ? (4 pts)

Pour cela on donne les coefficients de dilatation thermique des matériaux, on prendra l'hypothèse que le module du matériau ne change pas avec la température, et que l'on peut négliger la masse du bras :

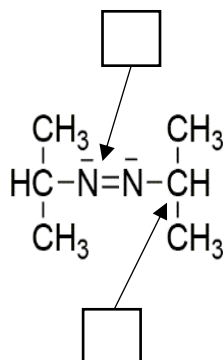
Aluminium : $\alpha=23.10^{-6} \text{ K}^{-1}$; Composite: $\alpha=7.10^{-6} \text{ K}^{-1}$; Céramique: $\alpha=5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Calculs:

Réponse :

Question 4 : atomistique et cinétique

Les études cinétiques des réactions de décomposition de l'azopropane et de l'azoisopropane servent à comprendre les composés azoïques en tant que colorants et amorceurs de réaction en chaîne. L'azoisopropane a la formule suivante :



4a. Mettez les hybridations pour les atomes marqués de flèches (1pt)

4b. Les constantes de vitesse k suivantes ont été déterminées pour la décomposition thermique de l'azoisopropane en phase gazeuse à deux températures.

Température (°C)	Constante de vitesse k [s ⁻¹]
218	3.30×10^{-5}
258	7.96×10^{-4}

Quel ordre a cette réaction ? (0.5pt)

4c. Calculez l'énergie d'activation E_a et le facteur de fréquence A . (2pt)

Calcul :

$E_a =$
 $A =$

Les études cinétiques sont également particulièrement importantes en relation avec l'atmosphère. Les chlorofluorocarbures jouent toujours un rôle dans la chimie atmosphérique. Le composé CF_3Cl qui appauvrit la couche d'ozone a une demi-vie τ dans l'atmosphère de 100 ans suivant l'équation $\tau = \frac{1}{k}$.

4d. Donnez la configuration électronique du fluor dans son état élémentaire (0.5pt)

Donnez les nombres quantiques des électrons de l'orbitale 3s du Chlore dans son état fondamental (1pt)

4e. Calculez le pourcentage de la diminution du composé CF_3Cl après 50 ans. Supposons qu'à partir de maintenant il n'y aura plus de libération de ce composé, que la réaction de dégradation aura lieu selon un ordre 1 et qu'il y aura des concentrations homogènes dans l'atmosphère. (2pt)

Calcul :

% sont décomposés

Justification du signe :

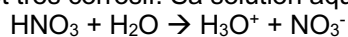
5e. A quelle température la formation du dimère N_2O_4 n'a-t-elle plus lieu spontanément ?
Supposons que l'enthalpie et l'entropie sont indépendantes de la température. (1pt)

T = °C

5f. Lorsque N_2O_4 est introduit dans l'eau, de l'acide nitreux HNO_2 et de l'acide nitrique HNO_3 sont produits selon :



L'acide nitrique est un produit toxique et très corrosif. Sa solution aqueuse dissocie selon :



Donnez les couples acidobasiques (1 pt):

acide _____ - base conjuguée _____

base _____ - acide conjugué _____

5g. Quel est le pH d'une solution aqueuse de HNO_3 ($\text{pK}_a = -2$) 0.01 M à 25 °C? (1 pt)

Calcul :

pH =

5h. L'acide nitreux HNO_2 ($\text{pK}_a = 3.29$) n'est stable que dans des solutions aqueuses diluées. Quel sera le pH d'une solution aqueuse de 0.001 M à 25 °C ? (2 pts)

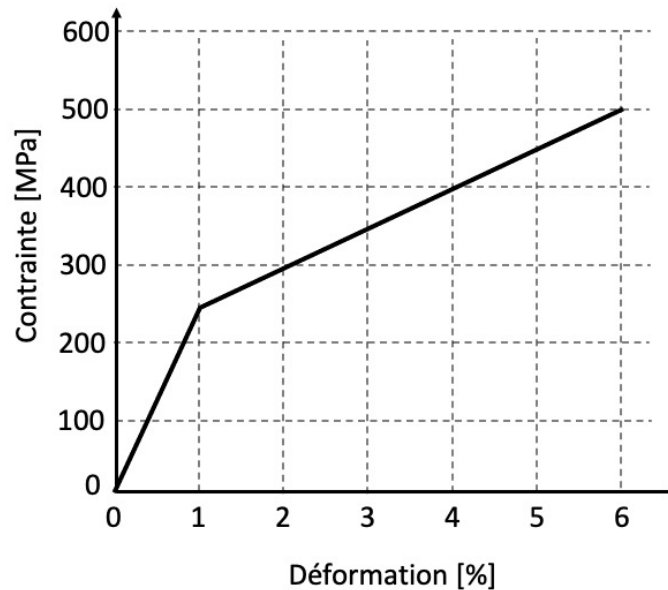
Calcul :

pH =

Tournez la page

Question 6 : Compression d'un cube

Un cube de côté $a = 20$ cm est placé entre les deux surfaces planes parallèles d'une presse pour y être comprimé. Pour simplifier, le contact entre le cube et les surfaces planes est supposé parfaitement glissant ce qui fait que toutes les surfaces du cube restent parallèles lors de la déformation. La hauteur du cube est donc réduite lorsqu'il est comprimé entre les plateaux de la presse. Le matériau a un coefficient de Poisson $\nu = 0.3$ et sa courbe de traction (ou compression) uniaxiale idéalisée est représentée ci-dessous.



6a. Quel est le module d'élasticité de ce matériau, sa limite d'élasticité et son coefficient d'écrouissage ?

Réponse :

(3 pts)

E [GPa] =

σ_{el} [MPa] =

n [MPa] =

Calculs :

6b. On veut vérifier sa valeur de limite d'élasticité et on fait un essai Vickers avec une force appliquée $F=50$ N. Quel diamètre d de l'empreinte Vickers vous attendez vous alors à trouver ? Indiquez votre méthode.

(2 pts)

Réponse : d =

Calculs :

6c. On comprime maintenant le cube entre les plateaux de la presse. Quelle est la contrainte appliquée en fin de compression, si la hauteur du cube a diminué de 4 mm (justifiez graphiquement votre réponse) ?

σ [MPa] =

(2 pts)

Y-a-t-il un changement de volume du matériau ?

avant d'atteindre la limite élastique

☐

Oui

☐

Non

(0.5pt)

pendant la déformation plastique

☐

Oui

☐

Non

(0.5pt)

6d. Un nouveau cube de 20 cm de côté est comprimé avec une pression normale de 425 MPa. Quelle est sa hauteur h après compression après être sorti de la presse ? Justifiez votre réponse à l'aide du graphique. (1 pt)

Réponse : h [cm] :

Calculs

6e. Quelle est la densité d'énergie w liée à la déformation du matériau si l'on avait comprimé la hauteur initiale de 20 cm de 2%? (2 pts)

Réponse : w [J/m³] :

Calculs

6f. Quelle est alors l'énergie totale W de déformation fournie par la presse pour obtenir cette compression de 2%? (1 pt)

Réponse : W [J] :

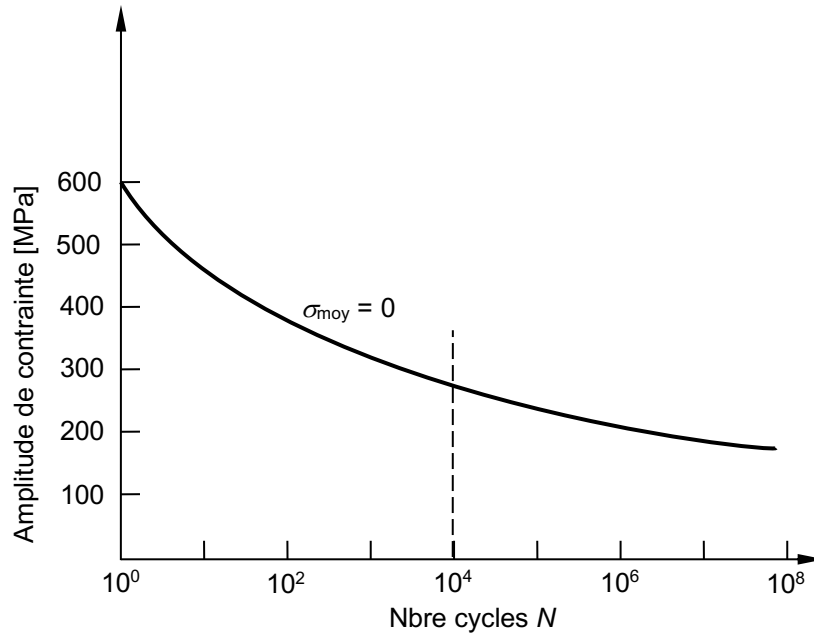
Calculs

6g. On considère maintenant que ce cube est soumis à des cycles de compression successifs, toutes les 10 secondes, entre 400 MPa de compression et 0 MPa. La courbe de fatigue de ce même matériau, lorsque $\sigma_{moy} = 0$, est donnée ci-dessous.

Quelle est la valeur de la contrainte moyenne et de l'amplitude de contrainte lors de ces cycles de fatigue? (1pt)

Réponse: σ_{Moy} [MPa] =

σ_a [MPa] =



Construisez et dessinez sur cette figure la courbe de fatigue pour cette nouvelle valeur de σ_{moy} . Pour ce faire, indiquez quelle loi on utilise, puis placez sur le graphique l'amplitude de la contrainte pour rupture à 1 cycle et celle pour 10'000 cycles.

Quelle loi utilise-t-on ? (0.5 pts)

Tracez la courbe à partir de ces points à 1 cycle et celle pour 10'000 cycles. . Est-ce que l'on sera sous la limite d'endurance dans de telles conditions ? (2.5 pts)

Réponse :

Calculs

Question 7 : oxydoréduction

/ 11

7a. Laquelle/Lesquelles des réactions redox suivantes a/ont lieu spontanément ? (1 pt)

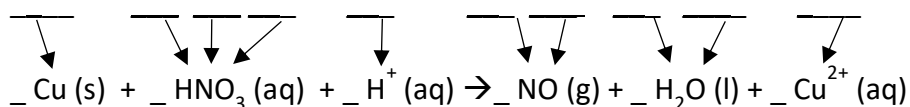
Cochez la case si la réaction donnée a lieu spontanément.

- ☐ $3 \text{ Fe (s)} + 2 \text{ NO}_3^- \text{ (aq)} + 8 \text{ H}^+ \text{ (aq)} \rightarrow 2 \text{ NO (g)} + 4 \text{ H}_2\text{O (l)} + 3 \text{ Fe}^{2+} \text{ (aq)}$
- ☐ $2 \text{ Fe (s)} + 4 \text{ OH}^- \text{ (aq)} \rightarrow 2 \text{ Fe}^{2+} \text{ (aq)} + \text{O}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ H}_2\text{O (l)}$
- ☐ $2 \text{ Br}^- \text{ (aq)} + \text{Cu}^{2+} \text{ (aq)} \rightarrow \text{Br}_2 \text{ (l)} + \text{Cu (s)}$
- ☐ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ (aq)} + 3 \text{ Cu (s)} + 7 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ (aq)} + 3 \text{ CuSO}_4 \text{ (aq)} + \text{K}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} + 7 \text{ H}_2\text{O (l)}$

7b. Les résidus de cuivre sont retirés de la paroi d'une éprouvette à l'aide d'acide nitrique concentré. Les produits du cuivre et de l'acide nitrique sont le monoxyde d'azote et le cuivre (II).

Notez au-dessus de chaque élément de la réaction son degré d'oxydation (2pts)

Degré d'oxydation :



7c. Écrivez les demi-réactions respectivement pour l'oxydation et la réduction. Indiquez l'oxydant et le réducteur. (2pts)

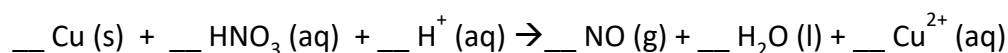
Oxydation : _____

Réduction : _____

Oxydant : _____

Réducteur : _____

7d. Équilibrez les demi-réactions pour trouver les facteurs stœchiométriques manquants dans la réaction et notez-les ci-dessous dans l'équation de réaction. (1pt)



7e. Si l'on place une plaque de fer dans une solution aqueuse de CuSO_4 on observe la précipitation du cuivre sur la plaque. Si l'on construit maintenant une pile formée de ces métaux purs (Cu et Fe) et de leurs solutions chargées en ions $2+$, quelle sera la force électromotrice de cette pile à la condition standard ? (1pt)

f.é.m.

7f. Pour récupérer le fer on utilise un courant de 15.0 A pour faire un dépôt électrolytique de fer dans un bain aqueux de FeSO_4 . Fe et H_2 se forment simultanément à la cathode. Le rendement en courant par rapport à la formation de Fe est 80%.

(1) Combien de grammes de fer se déposent sur la cathode en une heure ? (2pt)

(2) Quelle est l'épaisseur de dépôt de fer si la cathode représente un carré de 5 cm de côté et que le métal se dépose sur les deux faces ? (masse volumique du Fe métallique $\rho = 7.86 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$) (2pt)

Calcul (1) :

Masse de fer déposée :

g

Calcul (2) :

Epaisseur du dépôt de fer :

μm

Question 8 : Diffusion du phosphore**/ 3**

Le coefficient de diffusion D du phosphore (pentavalent) dans le silicium (tétravalent) à 1000°C vaut environ. $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$. Vous aimeriez doper un wafer de silicium sur une profondeur Δx d'environ 100 nm. Quel temps t devez-vous le laisser dans un four à 1000°C ?

Expression littérale (1 pt) $t =$

Application numérique (1 pt)

 $t =$

s

Dans la région de dopage, le semi-conducteur a-t-il un excès ou un déficit d'électrons libres ?
(Attention : réponse juste : +1 pt, réponse fausse -1 pt)

Excès

☐

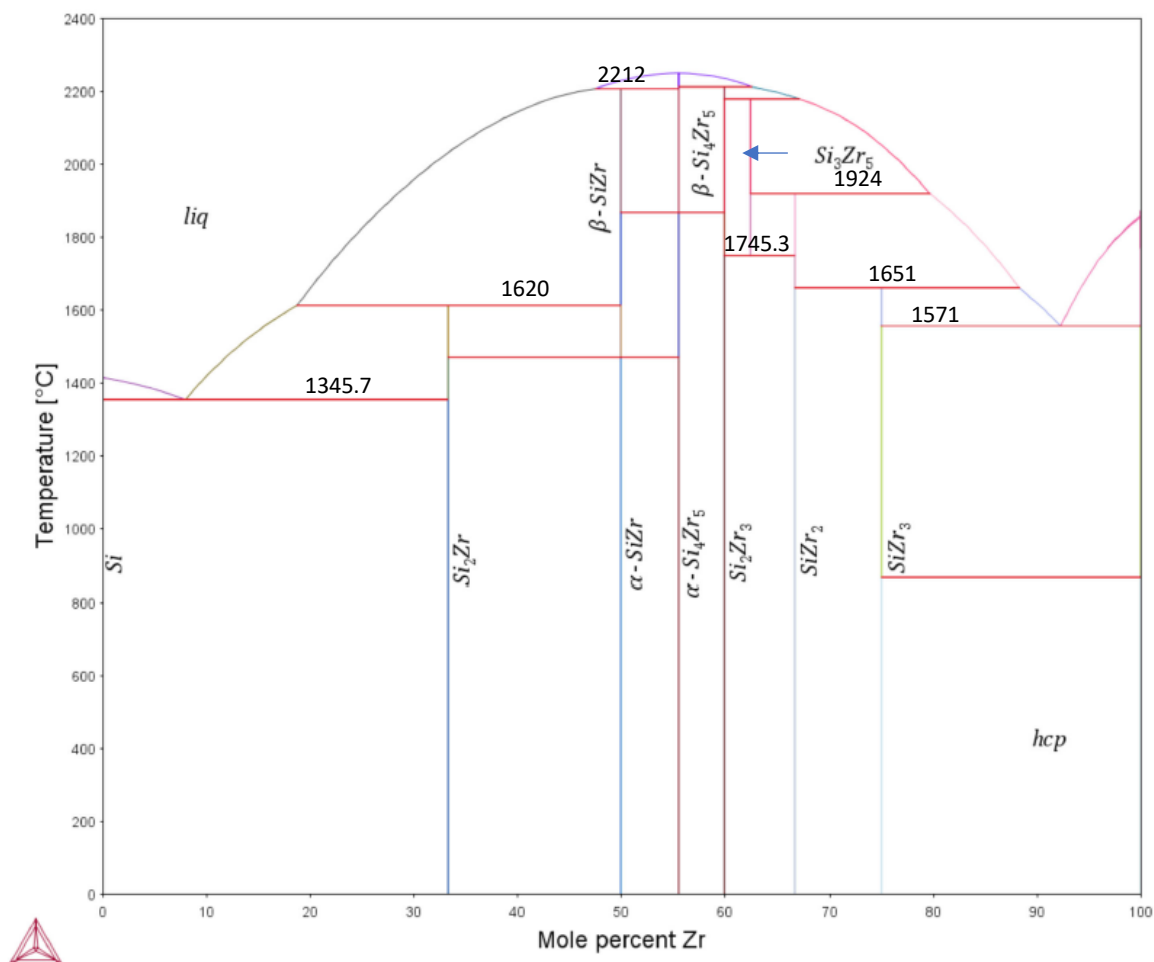
Défaut

☐**Calculs**

Question 9 : Diagramme de phases

/ 8

L'alliage Si-Zr, dont le diagramme de phase est donné ci-dessous (source: Thermocalc, Naikade these EPFL 2020), est évalué pour imprégner du carbone poreux, puis réagir pour faire principalement du Carbure de Silicium et donc fabriquer des matériaux résistants à haute température.



9a. Répondez aux questions suivantes en cochant la bonne réponse (2pts) :

	eutectique	péritectique	eutectoïde	péritectoïde
a. L'invariant à 1571°C est un	☐	☐	☐	☐
b. L'invariant à 1620°C est un :	☐	☐	☐	☐
c. L'invariant à 1924°C est un :	☐	☐	☐	☐
d. L'invariant à 1745.3°C est un :	☐	☐	☐	☐

9b. Cochez la ou les phases en présence à l'équilibre pour les compositions et températures suivantes (2pts) :

	phases	Liq	Si	Si ₂ Zr	α -SiZr	Si ₃ Zr ₅	SiZr ₂	SiZr ₃	Zr
e.	15 mol% Zr et 1400°C	☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐
f.	80 mol% Zr et 1400°C	☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐
g.	66 mol% Zr et 1930°C	☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐
h.	10 mol% Zr et 20°C	☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐	☐

9c. Jusqu'à quelle température peut-on descendre, et avec quelle composition, pour rester dans le domaine liquide sur ce diagramme ? (1pts)

Réponse :

9d. Quel est le pourcentage de phase liquide si je considère l'alliage à 4mol% à 1360°C ? Pour simplifier le calcul, prenez l'hypothèse que la courbe de liquidus entre le point de fusion du silicium, à 1414°C, et celui de l'alliage à 8mol% à 1345.7°C est une droite, et refaites un dessin de cette zone ci-dessous. (3pts)

Dessin:

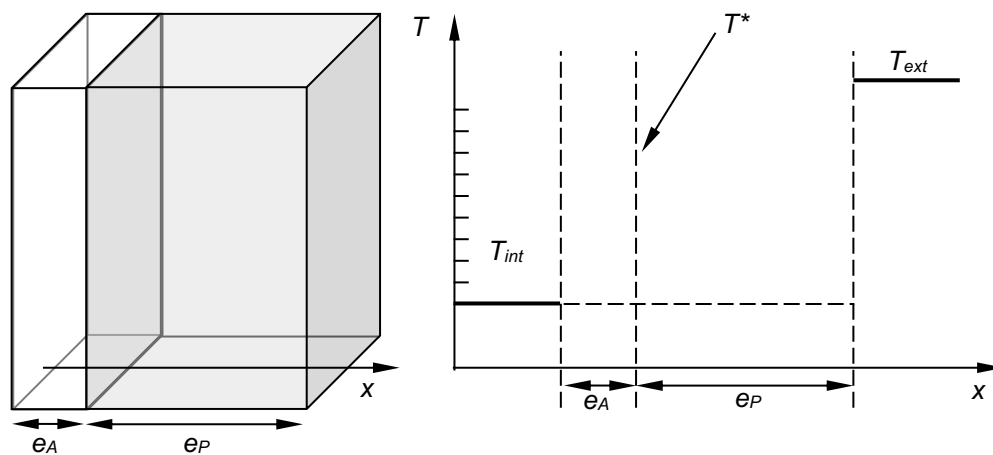
Calcul :

Réponse :

Question 10 : Isolation thermique**/ 10**

En ces temps de pandémie, vous décidez d'aider des collègues du domaine de la santé qui doivent veiller à transporter des vaccins. Quand on sort la boîte de son congélateur de stockage, dans la boîte, il fait une température $T_{int} = -70^\circ\text{C}$ alors que le thermomètre à l'extérieur dans la pièce affiche la température de $T_{ext} = 30^\circ\text{C}$. La boîte est formée d'une couche métallique en acier, d'épaisseur $e_A = 1\text{ mm}$. La surface totale de la boîte fermée est de 1 m^2 . Vous proposez de la revêtir du côté extérieur de panneaux de Polystyrène expansé d'une épaisseur e_P , et vous faites le défi avec votre collègue que vous pourrez diminuer les pertes thermiques de plus de dix mille fois si vous faites cela, avec simplement une couche de moins d'un centimètre d'épaisseur.

On voudrait donc calculer quelle épaisseur minimale de Polystyrène expansé à utiliser pour que le flux sortant de la boîte soit diminué d'un facteur dix mille par rapport à l'acier seul. On fera les calculs en prenant l'hypothèse que le système est stationnaire, et donc que les températures intérieure et extérieure ne varient pas.



On donne les valeurs suivantes pour l'acier et pour le polystyrène expansé :

Matériau:	Acier	Polystyrène expansé
Conductibilité thermique :	$k_A = 45 \text{ W/(m } ^\circ\text{C)}$	$k_P = 0.03 \text{ W/(m } ^\circ\text{C)}$
Densité :	$\rho_A = 10 \text{ g/cm}^3$	$\rho_P = 0.01 \text{ g/cm}^3$
Chaleur spécifique :	$c_{pA} = 0.5 \times 10^3 \text{ J/(kg } ^\circ\text{C)}$	$c_{pP} = 1.4 \times 10^3 \text{ J/(kg } ^\circ\text{C)}$

10a. Estimez quelle est la perte thermique de la boîte qui est seulement faite en acier. Pour cela, estimez d'abord le flux thermique sortant, puis la valeur totale de perte pour la boîte. (3 pts)

Flux thermique:

Perte thermique pour la boîte :

Calculs:

10b. On considère maintenant la boîte avec les panneaux de Polystyrène expansé collés sur les côtés. Calculez la formule *littérale* donnant la température T^* à l'interface entre les 2 couches, si on considère un système comme montré à la figure ci-dessus. Pour cela on prendra l'hypothèse que le contact est parfait entre les 2 matériaux et que les flux sont égaux de chaque côté. (3 pts)

Calculs:

$T^*=$

10c. Calculez maintenant e_p telles que les pertes soient divisées par 10000 (soit 10^4), par rapport à la boîte en acier. Pour cela, reprenez les calculs d'équilibre des flux thermiques de la partie b, pas besoin de repartir de la valeur de la température d'interface. (4 pts)

Calcul:

Application numérique : $e_p=$

Avez-vous gagné votre défi ?

Question 11**/ 5**

La ferrite (structure cubique centrée) a une susceptibilité magnétique $\chi_M = 3000$. Calculez son aimantation dans un champ magnétique $H = 50 \text{ A/m}$. Sachant que son aimantation rémanente est de $3 \times 10^5 \text{ A/m}$, a-t-on atteint la saturation dans ce champ ? Le champ coercitif H_c étant faible, a-t-on un aimant dur ou doux ?

Calcul de l'aimantation :Saturation atteinte : **oui** ☐ **non** ☐Type d'aimant : **dur** ☐ **doux** ☐

La structure de la ferrite est cubique centrée, son paramètre de maille est $3\text{\AA}$ (valeur arrondie). Quel est le petit moment magnétique (en Am^2) associé à chaque atome si l'on sait que lorsqu'ils sont tous alignés, l'aimantation vaut $4 \times 10^5 \text{ A/m}$?

Calcul du moment magnétique d'un atome :

Feuille de brouillon pour développer les calculs

(les réponses sur cette feuille ne sont pas corrigées et doivent être reportées dans le questionnaire).