



EXAMEN PROPEDEUTIQUE
25 JANVIER 2023

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 10 questions indépendantes, pour un total de 100 points. A l'intérieur de chaque question, il y a aussi souvent plusieurs sous-questions indépendantes les unes des autres.

Bon examen !

Question 1

/12

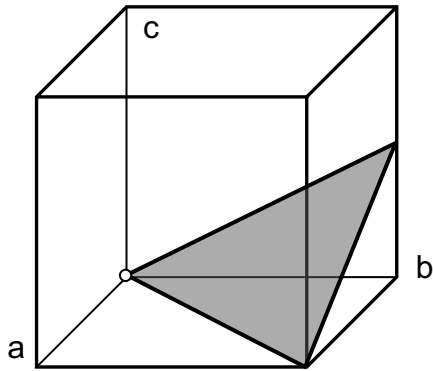
Cochez la réponse juste, après avoir lu **ATTENTIVEMENT** (jusqu'au bout) la question.
 (Attention : réponse juste +1 pt, réponse fausse -1 pt, total ≥ 0 pt).

	Vrai	Faux
a. Dans l'atome d'hydrogène, le niveau fondamental est à -13.6 eV, et le premier niveau excité de l'atome est situé à -3.4 eV.	☐	☐
b. Une orbitale atomique comprend au plus 2 électrons.	☐	☐
c. La polarité d'une liaison chimique est liée à un transfert de charge partielle, proportionnel à la différence d'électronégativité entre les deux éléments.	☐	☐
d. Lors d'une déformation élastique linéaire sous une charge donnée de 10MPa, la variation de volume de la pièce dépend du coefficient de Poisson et du module d'Young du matériau.	☐	☐
e. La solidification d'un alliage binaire de composition donnée, à pression constante se passe en général sur une gamme de températures, définie par la zone biphasée solide-liquide qui a un degré de liberté qui vaut 2.	☐	☐
f. Le coefficient d'écrouissage d'un alliage métallique, qui représente l'augmentation de la limite élastique lors d'une déformation plastique, est donné par la pente de la courbe $\sigma(\epsilon)$ dans le domaine plastique.	☐	☐
g. Le coefficient d'expansion thermique d'un matériau peut être interprété par le changement de distance d'équilibre des atomes dans un potentiel de Lennard-Jones quand on change la température.	☐	☐
h. Les atomes interstitiels dans un matériau métallique diffusent plus lentement que les atomes substitutionnels.	☐	☐
i. Pour faire un transformateur permettant de passer du 220 V / 50 Hz à 19 V pour l'alimentation d'un ordinateur, il faut un noyau constitué d'un aimant avec un champ coercitif élevé.	☐	☐
j. Le titanate de Baryum peut être polarisé dans un champ électrique grâce à la formation de dipôles électriques alignés dans sa maille cristalline.	☐	☐
k. Les matériaux qui présentent des liaisons ioniques sont en général plus rigide que ceux qui présentent des liaisons hydrogène ou de Van der Waals.	☐	☐
l. A contrainte extérieure fixée, le facteur d'intensité de contrainte en pointe d'une entaille double lorsque celle-ci est deux fois plus profonde.	☐	☐

Question 2

/ 12

2a. Dans la structure cubique simple, quels sont les indices (hkl) de Miller du plan grisé (cochez la bonne réponse) ? (1 pt)

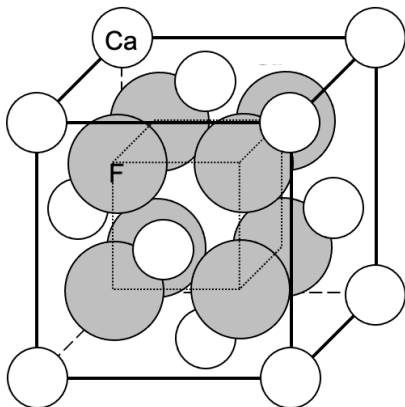
 $(22\bar{1})$ ☐ $(1\bar{1}2)$ ☐ $(11\bar{2})$ ☐ (110) ☐ (112) ☐ (211) ☐

2b. Dessinez sur la structure cubique ci-dessus la droite de direction $[112]$ (1pt)

2c. Si a est le paramètre de la maille, quelle est la distance d entre les plans (hkl) montrés en grisé? (1pt)

2d. Sachant que ces plans diffractent sous un angle $\theta = 60^\circ$ avec des rayons X de longueur d'onde de $2.8 \text{ \AA}$ ($\cong 2\sqrt{2} \text{ \AA}$), quel est le paramètre a de la maille ? (2pts)

2e. La structure cubique de la fluorite est constituée d'ions calcium et fluor (voir dessin). Répondez aux questions suivantes :



Quelle est la structure cristalline formée par les atomes de Ca ? (0.5pt) : _____

Combien y a-t-il d'atomes de Ca en propre dans la maille ? (0.5pt) : _____

Combien d'atomes de F en propre dans la maille ? (0.5pt) : _____

Quel est le degré de coordination du F ? (0.5pt) : _____

2f. Quelle est la composition chimique de cette substance ? (1pt)

Tournez la page

☐ Ca_4F ☐ Ca_2F ☐ CaF
☐ CaF_2 ☐ CaF_4

2g. Entourez le motif sur le dessin (0.5pt)

2h. Quel est le nom du site interstitiel dans lequel les atomes de F se trouvent ? (0.5pt):

Réponse:

2i. Donnez les configurations électroniques du Fluor et du Calcium dans leur état fondamental (1pt)

réponse Fluor:

réponse Calcium:

2j. Le Fluor et le Calcium forment des ions, lesquels, selon leur configuration électronique? Expliquez votre raisonnement (2 pt)

Explication :

Question 3

/ 5

Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) est un polymère souvent plus connu sous une de ses marques déposées, le Téflon. La formule est $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$, c'est une répétition de motifs CF_2 , comme la structure du polyéthylène mais où les atomes de H sont remplacés par F. Il est utilisé dans de nombreuses applications grâce à ses propriétés de résistance aux produits chimiques, et son coefficient de frottement très faible.

3a. Quelle est l'hybridation du carbone dans le monomère C_2F_4 ? (0.5pt)

Réponse:

3b. Le téflon $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ a une masse molaire moyenne de 250 kg/mole. Connaissant la masse molaire du carbone (12 g/mole) et du fluor (19 g/mole), calculez le nombre de monomères constituant une chaîne moyenne. (1.5pt)

Calcul :

$n = \dots$

3c. Cette pièce en PTFE frotte contre un rail métallique, son coefficient d'usure d'Archard k_a vaut 10^{-7} MPa^{-1} . Sa surface de contact est de 10 mm^2 et la force normale de contact est de 20 N.

Calculez la pression de contact p (1pt) :

Quelle sera la diminution de hauteur de cette pièce après 5'000 m de frottement ? (1 pt)

Calcul :

$h = \dots$

3d. Connaissant le coefficient de frottement dynamique entre le rail métallique et la pièce en PTFE, qui est de $\mu_d=0.05$, quelle sera la force tangentielle minimale qu'il faut appliquer pour faire bouger la pièce? (1 pt)

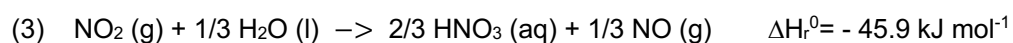
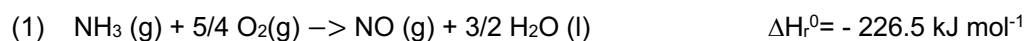
Réponse:

Question 4

Synthèse de l'acide nitrique

/12

La synthèse de l'acide nitrique HNO_3 peut être faite par combustion de l'ammoniac NH_3 , selon un procédé industriel qui comprend trois réactions successives, données ci-dessous:



4a. Les trois réactions se passent dans le même récipient, et à la fin, les seuls produits trouvés sont HNO_3 (aq), $\text{NO} (\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$. Ecrivez l'équation équilibrée de la réaction globale de combustion de l'acide nitrique qui donne ces trois produits, en sommant les étapes 1, 2 et 3. Faites apparaître des coefficients stoechiométriques entiers (2pts)

Calcul :

4b. Il s'agit en fait d'une réaction d'oxydo-réduction, que l'on va analyser. (4pts)

- Quel est le degré d'oxydation de l'oxygène O dans O_2 , dans H_2O , dans HNO_3 , et dans NO ?

Réponse: dans O_2 : , dans H_2O : , dans HNO_3 : , et dans NO :

- Quel est le degré d'oxydation de l'azote N dans NH_3 , dans HNO_3 , et dans NO ?

Réponse: dans NH_3 : , dans HNO_3 : , et dans NO :

- Déterminez le nombre d'électrons échangés dans cette réaction, en considérant d'abord le nombre d'atomes de O qui ont échangé des électrons dans la réaction.

Calcul et Réponse:

- Déterminez le nombre d'électrons échangés dans cette réaction par les atomes de N, et vérifiez que vous avez bien le même nombre.

Calcul et Réponse:

4c. Calculez l'enthalpie molaire standard de la réaction globale de synthèse d'une mole de HNO_3 (aq), en considérant les enthalpies molaires standard données pour chaque étape de réaction (on prend l'hypothèse qu'elles ne changent pas avec la température). La réaction globale est-elle exothermique ou endothermique? (3pts)

Calcul:

$\Delta H_r^0(\text{totale}) =$

Exothermique ?
ou Endothermique?

4d. Calculez l'entropie standard de formation de une mole de NO_2 selon la réaction 2. Expliquez le signe trouvé. Pour cela, on donne, S^0 en $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour les molécules suivantes:

NO_2 (g) : $240.4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ NO (g): $210.7 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ O_2 (g): $205.0 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ (2pts)

Calcul :

$\Delta S^0 =$

4e. La formation de NO_2 selon la réaction 2 est-elle spontanée à température ambiante? Pourquoi? (1pt)

Calcul :

Réponse :

Question 5 Pile Galvanique

/8

Une pile basée sur les couples $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})$ et $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ est formée de deux compartiments. Le premier contient une électrode de Fer métallique qui plonge dans une solution aqueuse d'ions Fe^{2+} de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le second compartiment contient du dihydrogène qui barbote sous une pression de 1 bar dans une solution d'acide faible HA de concentration $C_a = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. L'électrode est une électrode de platine.

On donne: $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.45 \text{ V}$

On considérera que cette pile fonctionne à température constante de 25°C .

5a. Quelle réaction d'oxydo-réduction entre ces 2 couples se passera de manière spontanée? Justifiez votre réponse. (2pts)

5b. Ecrivez l'équation d'oxydo-réduction, en indiquant le degré d'oxydation de chacun des éléments de la réaction. (1pt)

5c. Quelle est la force électromotrice de cette pile, dans les conditions standard? (1pt)

5d. Quelles électrodes constituent respectivement l'anode et la cathode? Justifiez votre réponse. (1pt)

5e. Pendant l'utilisation de la pile, on mesure une Force électromotrice (f.e.m.) de $\Delta E = 0.33 \text{ V}$. Ecrivez le quotient réactionnel Q, calculez sa valeur.

Connaissant la concentration en Fe^{2+} , calculez alors la concentration en H^+ dans la solution d'acide faible HA, et donc le pH de cette solution. (3pts)

Calcul:

Réponses:

Q=

$[\text{H}^+] =$

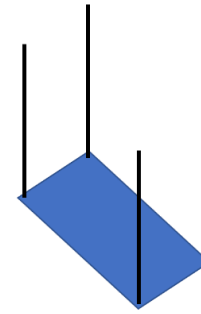
pH=

Tournez la page

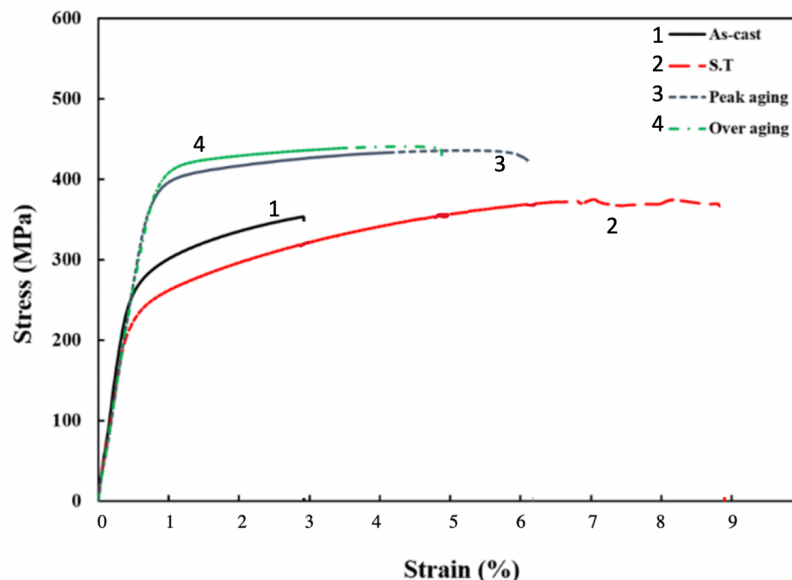
Question 6

/ 15

On considère un montage mécanique, qui consiste en une plateforme rectangulaire rigide de masse 100kg, de largeur 50cm et de longueur 1m, qui est suspendue par 4 tiges d'aluminium de longueur 1m chacune, fixée à chacun des 4 coins par un système de goupille que l'on va considérer comme très rigide. Le petit schéma ci-contre montre le montage, le tout est fixé sur une paroi que l'on ne voit pas ici. **On va s'intéresser au choix de matériau pour ces 4 tiges, et à leur section carrée optimale.**



On vous recommande un alliage de Al-Zn-Mg (série 7000, utilisé en aviation et pour les skis!), et vous trouvez dans un article la courbe de traction de cet alliage dans 4 conditions différentes: (1)"As-cast", en noir correspond au matériau juste après fabrication, (2) "ST" correspond au matériau après mise en solution, donc après un traitement thermique à 470°C pour 4h, (3) la courbe "Peak-aging" correspond à ce même matériau mais après un étape supplémentaire de 32h à 120°C, et la courbe (4) "Over-aging" correspond au même matériau mais après 48h à 120°.



(source: Metals 2018, 8, 1023; doi:10.3390/met8121023)

6.a. D'après la figure, lequel de ces alliages à la limite d'élasticité la plus élevée? Lequel est le plus ductile? (1pt)

Réponse:

6.b Pour quelle raison observe-t-on des propriétés mécaniques différentes pour ce même alliage mais qui a subi des traitements thermiques différents? (1pt)

Réponse:

6.c On considère le matériau Peak-aging. A partir de la figure, indiquez les constructions nécessaires et estimez les valeurs des paramètres suivants de ce matériau :

1. Le module d'élasticité : (1pt)

$$E = \dots \text{GPa}$$

2. La limite d'élasticité : (1pt)

$$\sigma_{0.2} = \dots \text{MPa}$$

3. La résistance maximum : (1pt)

$$\sigma_m = \dots \text{MPa}$$

4. La ductilité : (1pt)

$$\epsilon_R = \dots \%$$

6.d. Ce matériau est déformé jusqu'à une contrainte de 300 MPa. Quelle est la déformation résiduelle lorsque l'on relâche la contrainte (indiquez aussi graphiquement sur la figure) pour le matériau peak aging? Et pour le matériau ST? (1pt)

$$\epsilon_{\text{résiduelle}} = \dots \% \text{ pour Peak Aging et } \dots \% \text{ pour le ST.}$$

6.e. Dans ces deux cas, quelle est l'énergie **restituée** quand on a relâché la contrainte depuis 300MPa, sachant que notre tige en alu est un parallélépipède de longueur 1m, de section carrée de côté 1mm ? (2pts)

Réponse:

6.f. Dans le cas du matériau Peak-aging, quelle est l'énergie **dissipée** quand on a relâché la contrainte depuis 300MPa, sachant que notre tige en alu est un parallélépipède de longueur 1m, de section carrée de côté 1mm ?

(1pt)

Réponse:

6.g. Quelle est la contrainte dans la section des tiges en alu dans le montage montré au début de l'exercice, si on prend encore une section carrée de côté 1mm? Pour quel matériau est-on encore dans la zone élastique? (1pt)

Réponse:

6.h. Quelle section minimale pourrait -on autoriser pour chaque tige, si on accepte de rester par sécurité environ 50MPa sous la limite d'élasticité, et que l'on choisit le Peak-aged? Quel serait alors l'allongement dans chaque tige? (2pts)

Réponse:

6.i. Lors d'un contrôle, on constate une petite fissure de profondeur $\ell = 500 \mu\text{m}$ sur la surface externe d'une des tiges. Le matériau considéré a une ténacité de $27 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. A partir de quelle valeur de chargement risque-t-on de voir cette fissure se propager (en traction)? Est-on alors ok avec notre tige?

Réponse:

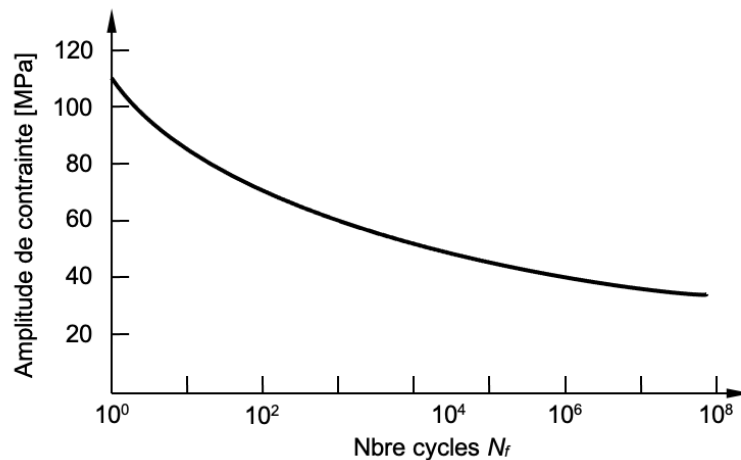
(2 pts)

Tournez la page

Question 7

/ 8

La courbe de fatigue d'un matériau est donnée ci-dessous.



7.a. Quelle est l'endurance de ce matériau à la fatigue (indiquez sur la figure et estimez la valeur à partir du graphique) ? (1pts)

$$\sigma_e =$$

7.b Quelle est la résistance maximale de ce matériau : (1pts)

$$\sigma_m =$$

7.c. Une pièce de ce matériau est sollicitée en fatigue pendant 10^5 cycles avec une amplitude de contrainte de 40 MPa, centrée sur une contrainte moyenne nulle. Quel est l'endommagement de la pièce après ces 10^5 cycles, donné en pourcentage du nombre de cycles de fatigue subis à 40 MPa d'amplitude par rapport au nombre de cycles avant rupture ? (2pts)

Endommagement en % à 40 MPa :

7.d Après ces cycles à 40 MPa d'amplitude, on augmente l'amplitude de la charge à 60 MPa toujours avec une contrainte moyenne nulle. En tenant compte de la règle de Miner, combien de cycles cette pièce tiendra-t-elle encore à l'amplitude de contrainte de 60 MPa ? (2pts)

Nombre de cycles à 60 MPa :

7.e. En appliquant la loi de Goodman, quelle serait l'amplitude de la contrainte appliquée que pourrait subir une pièce neuve soumise à 10^6 cycles avec une valeur moyenne de la contrainte appliquée non plus nulle, mais donnée par $\sigma_{moy} = 50$ MPa ? (2pts)

Amplitude de la contrainte pour 10^6 cycles avec $\sigma_{moy} = 50$ MPa :

Question 8

/ 8

On a développé une nouvelle résine qui doit polymériser pendant un certain temps au dessus de 100°C pour atteindre ses propriétés mécaniques optimales. Cette résine est d'abord préparée dans un b cher et préchauffée à 250° par des moyens rapides, puis est coulée dans un moule qui est initialement à température ambiante, pour donner la forme finale à la pièce. On dispose d'un moule en acier, mais quand la résine est mise dans ce moule en acier, il semble que ses propriétés ne sont pas bonnes dans la couche externe de la pièce, qui était près du moule. On voudrait expliquer cela et trouver un moule plus adapté, ou une solution plus adaptée de mise en oeuvre.

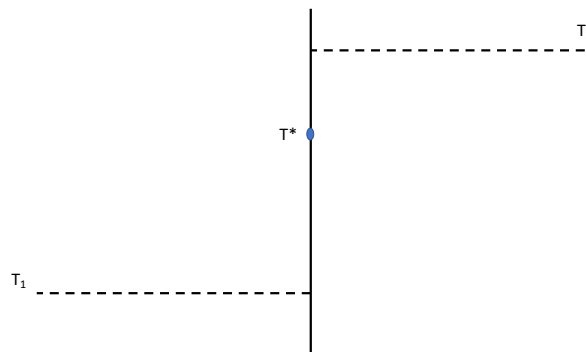
Pour cela, on propose de simplifier le problème thermique en évaluant la température d'interface T^* entre la résine initialement à 250°C et le moule à 25°C , qui viennent d'être mis en contact, en prenant l'hypothèse que les flux thermiques sont égaux, pour les 2 cas.

On vous donne :

$k_{\text{résine}} = 0.17 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\rho_{\text{résine}} = 1165 \text{ kg m}^{-3}$, $c_p_{\text{résine}} = 1.2 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$k_{\text{acier}} = 32 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\rho_{\text{acier}} = 7850 \text{ kg m}^{-3}$, $c_p_{\text{acier}} = 0.46 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

8a. Indiquez sur le dessin ci-dessous, la direction des flux thermiques, le profil estimé de température, les longueurs caractéristiques et températures caractéristiques utiles pour votre calcul simplifié. (1 pt)



8b. Écrivez l'équation d'équilibre des flux thermiques et calculez la température d'interface. Cette température d'interface est-elle au dessus de 100°C ? (3pts)

Réponse:

donc: $T^* = \dots\dots\dots^{\circ}\text{C}$

Conclusion :

8c. Vous pouvez aussi utiliser un autre matériau pour le moule, et on vous donne le choix entre de l'Aluminium, ou un matériau poreux (une mousse). Quel matériau choisiriez vous pour garder cette température d'interface suffisamment élevée quand on coule la résine? Justifiez votre réponse. (2pts)

Données pour ces 2 matériaux:

$k_{\text{alu}} = 226 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\rho_{\text{alu}} = 2700 \text{ kg m}^{-3}$, $c_{p \text{ alu}} = 0.9 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$k_{\text{mousse}} = 0.029 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\rho_{\text{mousse}} = 60 \text{ kg m}^{-3}$, $c_{p \text{ mousse}} = 1.39 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Réponse:

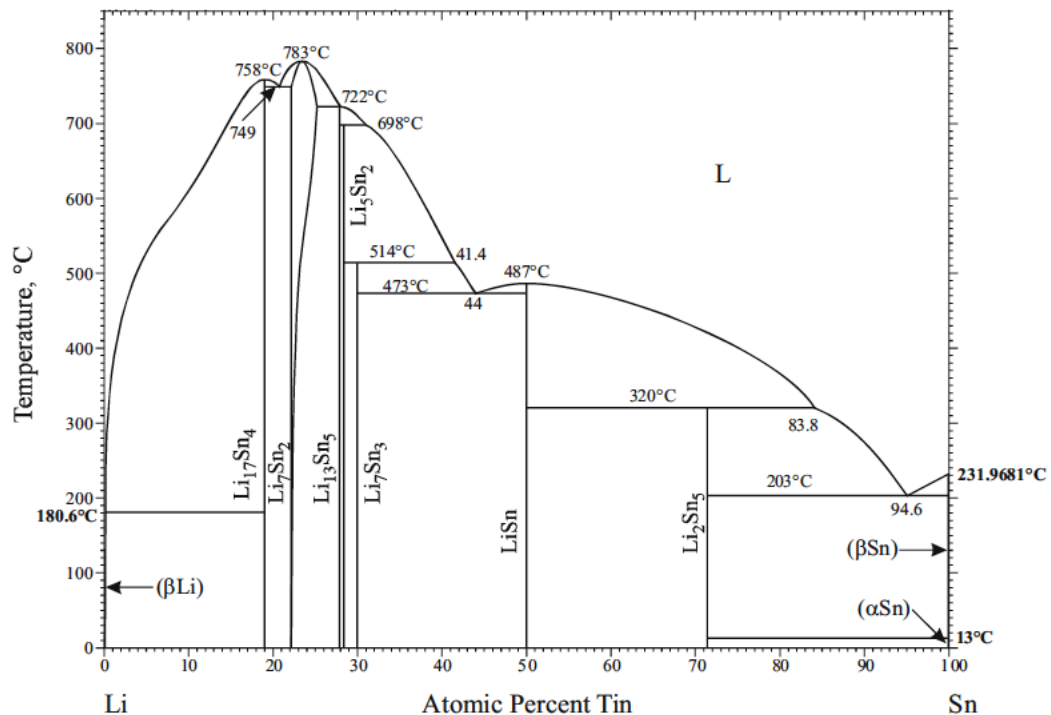
8d. Si on décide de garder le moule en acier quand même, calculez à quelle distance du moule dans la résine on aura une température de $(T^*+250)/2$ après un temps de 1 seconde? Que pourrait-on faire pour essayer de limiter la zone qui n'est pas au dessus de 100°C ? (2pts)

Réponse:

Question 9

/ 12

Les alliages Lithium (Li)-étain(Sn) sont considérés pour leur utilité potentielle dans la conception de nouvelles batteries, pour remplacer les anodes en carbone. Le diagramme de phase Li-Sn en composition molaire (ou atomique) est donné ci-dessous. De nombreuses phases intermétalliques sont formées, comme on peut voir sur le diagramme.



9a. Le Lithium pur cristallise dans la phase cubique centrée, et son paramètre de maille est $a=3.5 \text{ \AA}$. Calculez le volume de la maille, et calculez la masse volumique du Lithium, connaissant sa masse molaire qui est 6.94 g/mol . Comparez avec la valeur trouvée dans la table périodique, pourquoi pourrait elle être différente? (3pts)

Volume maille:

$V=$ m^3

Masse volumique:

$\rho=$ kg/m^3

Comparaison avec valeur de la table périodique:

9b. Hachurez les zones biphasées (Liquide - Li_7Sn_3) et (Li - $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$).

(2 pts)

9c. En regardant le diagramme de phase, déterminez quelle est la nature des invariants suivants. Mettez une croix dans la bonne case

(2 pts)

Tournez la page

	Eutectique	Eutectoïde	Péritectique	Péritectoïde
Invariant à 749°C				
Invariant à 514°C				
Invariant à 320°C				
Invariant à 203°C				

9d. La masse molaire du Li étant de 6.94 g/mole et celle du Sn de 118.71 g/mole, calculez la composition en % poids d'un alliage Li-Sn ayant une composition molaire en étain de 50 at%.

Développement littéral : $C_{Sn} =$
(1 pt)

Application numérique : $C_{Sn} =$
(1 pt)

9e. Quel est le pourcentage de phase liquide si je considère l'alliage à 70at% à 400°C ? Pour simplifier le calcul, relevez les valeurs utiles sur le diagramme (indiquez lesquelles sur le diagramme) et indiquez leurs valeurs, puis faites le calcul. (3pts)

Calcul :

Réponse :

Question 10**/ 8**

En fouillant dans les placards de la cuisine, on trouve une solution aqueuse de soude et une solution aqueuse d'acide acétique (aussi connu sous le nom d'acide éthanóïque), ainsi qu'un sachet d'aspirine (l'acide acétylsalicylique).

10a. On considère la solution d'acide acétique, dont le $pK_a = 4.75$, sa concentration est de 0.1 mol.L^{-1} . Ecrivez l'équation chimique entre l'acide acétique et l'eau, l'équation de la constante d'acidité K_a en fonction des concentrations pour cette solution, et indiquez si l'acide acétique est un acide ou une base, forte ou faible. Quel est le pH de cette solution? (1.5pt)

Réponse :

pH=

10b. On prend cette solution d'acide et on la dilue dans beaucoup d'eau, pour obtenir une solution de concentration 1.10^{-7} mol/l . Quel est le pH de cette nouvelle solution ? (1.5 pt)

Réponse:

pH=

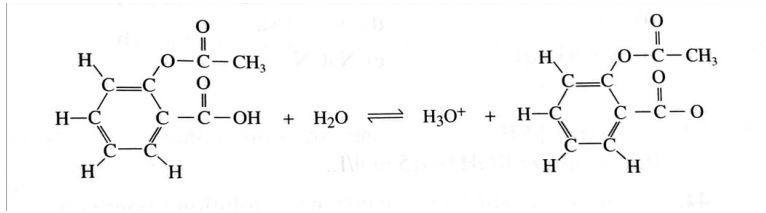
10c. On considère la solution aqueuse de soude. Son pH est de 11. Quelle est la concentration de soude dans cette solution? (1 pt)

Réponse:

C_{NaOH} =

Tournez la page

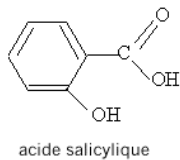
10d. On considère le sachet d'aspirine, de 1g, dont on prend l'hypothèse qu'elle est pure. On dissout le contenu dans 0.300L d'eau à 25°C, et on mesure le pH qui vaut 2.62. Quelle est la constante d'acidité K_a de l'acide acétylsalicylique? La réaction en jeu est donnée ci-dessous: (3pts)



Réponse:

$K_a =$

10. e. En fait, l'aspirine peut être synthétisée en faisant réagir l'acide salicylique (formule ci-dessous) avec de l'acide acétique. Ecrivez cette réaction. Quel est l'autre produit de réaction? (1pt)



Réponse:

Fin des questions

Feuille de brouillon pour développer les calculs

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

Feuille de brouillon pour développer les calculs

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