



**EXAMEN PROPEDEUTIQUE**  
**26 JANVIER 2022**

**MATERIAUX : DE LA CHIMIE AUX PROPRIETES**  
Section Génie Mécanique

<b>NOM :</b> ..... .. <b>Numéro de place :</b> <input data-bbox="810 651 927 712" type="text"/>	<b>Total des points :</b> / <b>100</b>
--	---

**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

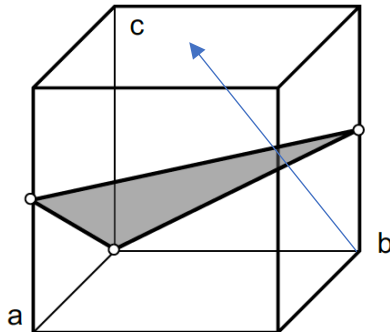
Cochez la réponse juste, après avoir lu **ATTENTIVEMENT** (jusqu'au bout) la question.  
 (Attention : réponse juste +1 pt, réponse fausse -1 pt, total  $\geq 0$  pt).

	Vrai	Faux
a. L'atome d'oxygène a 4 électrons sur son orbitale 2p.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
b. Dans une structure cristalline cubique, toutes les droites appartenant à un plan (hkl) sont parallèles à la direction [hkl].	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
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.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
d. Lors d'une déformation élastique linéaire, la variation de volume du matériau dépend de la valeur de la déformation imposée et du coefficient de Poisson, mais pas de la rigidité du matériau.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
e. La densité d'énergie élastique lors d'une déformation a pour unités le Joule (J) et représente l'aire sous la courbe contrainte/déformation.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
f. La limite d'élasticité d'un métal dépend de la mobilité des défauts présents dans le métal, alors que le module d'élasticité dépend de l'énergie de liaison entre les atomes.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
g. Un alliage durci par précipitation aura une limite d'élasticité et une conductivité électrique plus élevées que l'alliage de même composition en solution solide.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
h. La force d'un acide augmente avec la valeur du pKa de son couple acide/base conjugué.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
i. Un matériau qui a un champ coercitif très grand sera considéré comme un aimant dur.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
j. L'or est un métal précieux car son potentiel standard a une valeur positive relativement élevée. Par conséquent, la plupart des autres métaux sont réduits au contact d'une solution de sel d'or.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
k. La limite d'endurance d'un matériau soumis à de la fatigue est définie comme l'amplitude de contrainte sous laquelle le matériau ne cassera pas en fatigue avant $10^7$ cycles, pour une contrainte moyenne nulle.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
l. Une dislocation vis a un vecteur de Burgers parallèle à la ligne de dislocation.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

## Question 2

/ 11

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

 $(22\bar{1})$  ☐ $(112)$  ☐ $(11\bar{2})$  ☒ $(110)$  ☐ $(111)$  ☐ $(220)$  ☐

2b. Dessinez dans la structure cubique ci-dessus la droite de direction  $[1\bar{1}2]$  (1 pts)

2c. Dans le plan (111) d'une structure cristalline cubique, quelle direction  $[hkl]$  est perpendiculaire à la direction  $[110]$  ? (2 pts)

 $[110]$  ☐ $[\bar{1}10]$  ☒ $[22\bar{1}]$  ☐ $[11\bar{2}]$  ☐ $[\bar{1}12]$  ☐

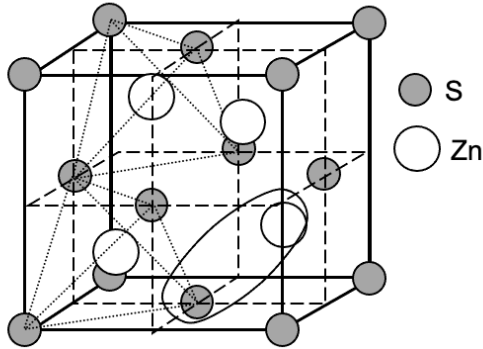
Calculs (ou justification graphique) : La direction doit être perpendiculaire à la normale  $[111]$  au plan ainsi qu'à la direction  $[110]$ .

Donc :  $h \times 1 + k \times 1 + l \times 1 = 0$

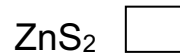
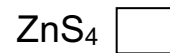
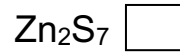
et  $h \times 1 + k \times 1 = 0$  donc  $h = -k$  et en remplaçant dans l'équation précédente on trouve  $l = 0$

2d. La sphalérite (aussi connue sous le nom de blende) est l'une des formes cristallines du sulfure de zinc et forme justement un des minerais de Zn. La structure cristalline est donnée ci-dessous. Les ions S occupent les sites du réseau, les ions Zn sont situés dans 4 sites de la maille élémentaire (seulement deux des 4 sites occupés par le Zn sont indiqués dans des structures géométriques en pointillés pour des raisons de visibilité). Répondez aux questions suivantes :

- Quelle est la structure cristalline formée par les atomes de S ? (0.5pt) : \_Cubique face centrée.
- Combien y a-t-il d'atomes de Zn en propre dans la maille ? (0.5pt) : 4 dans la maille \_
- Combien d'atomes de S en propre dans la maille ? (0.5pt) : \_8 aux coins  $\times 1/8$  + 6 sur les faces  $\times 1/2$  = 4 \_
- Quel est le degré de coordination du Zn ? (1pt) : 4, comme on peut voir dans les sites tétraédriques
- Quel est le nom du site interstitiel dans lequel les atomes de Zn se trouvent ? (0.5pt) : \_Tétraédriques, et il y en a 8 par maille. \_

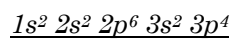


2e. Quelle est la composition chimique ? (1 pt)



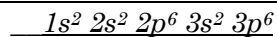
2f. Entourez le motif sur le dessin (1 pt)

2g. Donnez la configuration électronique du Soufre dans son état fondamental (0.5 pt)



2h. Le soufre forme un ion, est-ce un anion ou un cation, et quelle est sa configuration électronique ? (1.5 pt)

Explication : Le soufre forme un anion  $\text{S}^{2-}$ , il accepte deux électrons afin qu'il obtienne la même configuration électronique que le gaz noble argon.



### Question 3

/ 7

3a. Quelle est l'hybridation du carbone dans les structures/molécules suivantes ?

...  $\text{sp}_3$  ... 0.5 pt

...  $\text{sp}_2$  ... 0.5 pt

...  $\text{sp}_3$  ... 0.5 pt

...  $\text{sp}_2$  ... 0.5 pt

Méthane ( $\text{CH}_4$ )

Ethylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )

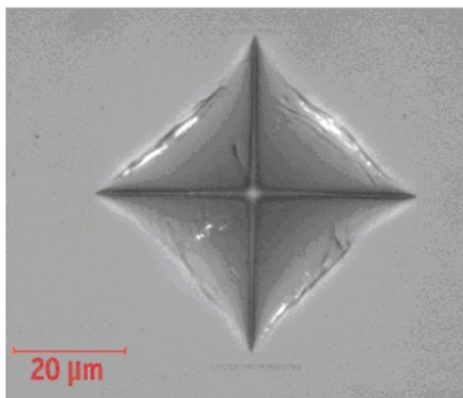
Polyéthylène

Benzène ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )

3b. Le téflon ( $\text{C}_2\text{F}_4$ )<sub>n</sub> a une masse molaire moyenne de 200 kg/mole. Connaissant la masse molaire du carbone (12 g/mole), celle du fluor (19 g/mole), calculez le nombre de monomères constituant une chaîne moyenne. 2 pt

Masse molaire de  $\text{C}_2\text{F}_4 = (2 \times 12 + 4 \times 19) = 100$  g/mole. Donc :  $n = \dots 2000 \dots$

3c. Une empreinte de dureté Vickers est montrée ci-dessous. Elle a été faite avec une masse de 1 kg.



1. Cette empreinte est-elle représentative du module d'élasticité du matériau ? (1 pt)

oui ☐

non ☒

2. Calculez la dureté du matériau (les diagonales font 60 μm): (2 pts)

**Calcul de la dureté Vickers:**

$$H_v = 0.189 \frac{F[\text{N}]}{d^2[\text{mm}^2]} = 0.189 \frac{10}{36 \times 10^{-4}} \cong 500$$

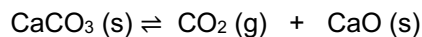
## Question 4

### Carbonate de Calcium

/7

Le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) est composé d'ions carbonate et d'ions calcium, et forme le composant majeur de certaines roches calcaires (la craie), et du marbre. A partir d'une certaine température, on peut le décomposer en chaux ( $\text{CaO}$ ) et en dioxyde de carbone, c'est une réaction qui intervient aussi dans la fabrication du ciment.

On considère donc cette réaction, dans un récipient fermé.



On donne:

	Enthalpie standard de formation $\Delta H_f^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Entropie molaires standard $S^0$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\text{CaCO}_3 (\text{s})$	-1206.9	92.9
$\text{CO}_2 (\text{g})$	-393.5	213.7
$\text{CaO} (\text{s})$	-635.1	39.8

**4a. Calculez l'enthalpie standard molaire de la décomposition du carbonate de calcium, à 25°C. La réaction est elle exothermique ou endothermique? Pourquoi? (1pt)**

Calcul :

$$\Delta H_r^0 = (-393.5 - 635.1) - (-1206.9) = 178.3 \text{ kJ/mol}$$

La réaction est **endothermique** car l'enthalpie de la réaction est positive.

$$\Delta H_r^0 = 178.3 \text{ kJ/mol}$$

**4b. Calculez l'entropie standard molaire de la décomposition du carbonate de calcium à 25°C. Est-elle positive, et pourquoi? (1pt)**

Calcul :

$$\Delta S^0 = (39.8 + 213.7) - (92.9) = 160.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

L'entropie de décomposition est positive et cela correspond à une augmentation du désordre, car il y a formation d'un gaz.

$$\Delta S^0 = 160.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

**4c. La formation de dioxyde de carbone est-elle spontanée à température ambiante? Pourquoi? (1pt)**

Calcul :

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0 = 178.3 \times 10^3 \text{ J/mol} - 298 \text{ K} \cdot 160.6 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 130.4 \text{ kJ/mol}$$

Réponse : La formation de  $\text{CO}_2$  n'est pas spontanée car  $\Delta G_r^0 > 0$ .

**4d. A partir de quelle température aura-t-on une décomposition spontanée de  $\text{CaCO}_3$ ? Pour faire ce calcul, on supposera que l'enthalpie est indépendante de la température. (2pts)**

Calcul : il faut que  $\Delta G_r^0 < 0$  pour que la décomposition soit spontanée donc la température minimale sera celle pour laquelle l'énergie libre passe négative.

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0 \rightarrow T = \frac{\Delta H_r^0}{\Delta S_r^0} = \frac{178300}{160.6} = 1110 \text{ K}$$

Réponse : Si la température est plus élevée que 1110 K,  $\text{CaCO}_3$  se décompose spontanément en  $\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$ .

**4e. On voudrait essayer de modifier l'équilibre de cette réaction en agissant sur certains paramètres donnés ci-dessous. Cochez la case correspondant à la bonne réponse : (2pts)**

Que se passe-t-il pour que la réaction soit à nouveau à l'équilibre si:	L'équilibre se déplace vers la droite →	L'équilibre se déplace vers la gauche ←	Rien ne se passe
On diminue la température		x	
On augmente le volume du récipient	x		
On augmente la concentration de $\text{CaCO}_3$			x
On augmente la pression partielle de $\text{CO}_2$		x	

## Question 5

### Pile rechargeable

/10
-----

Une pile rechargeable Ag-Cd est formée de deux compartiments. Le premier contient 100mL d'une solution aqueuse d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  dans laquelle plonge une électrode de cadmium métallique. Le second compartiment contient une électrode d'argent métallique qui trempe dans une solution aqueuse d'ions  $\text{Ag}^+$ .

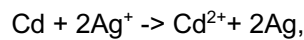
On donne:  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})=+0.800\text{V}$ ;  $E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})=-0.403\text{V}$

On considérera que cette pile fonctionne à température constante de  $25^\circ\text{C}$ , et que les concentrations de départ des ions dans les solutions sont de  $1\text{Mol/l}$ .

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

$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})=+0.800\text{V} > E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})=-0.403\text{V}$ , donc dans le sens spontané,  $\text{Ag}^+$  oxyde Cd.

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



pour Cd et Ag, les degrés d'oxydation sont 0, pour  $\text{Ag}^+$  c'est +1 et pour  $\text{Cd}^{2+}$  c'est +2. On a échange de 2 électrons,  $n=2$ .

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

$\Delta E^0 = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = 0.800\text{V} - (-0.403\text{V}) = 1.203\text{V}$ . On vérifie bien que la force est positive donc la réaction est spontanée.

**5d. Quelles électrodes constituent respectivement l'anode et la cathode? Justifiez votre réponse. (2pts)**

L'électrode de Cd est le siège d'une oxydation, donc c'est l'anode.

L'électrode de Ag est le siège d'une réduction, donc c'est la cathode.

**5e.** On décharge complètement la pile, si bien que tous les ions oxydants ont été consommés et leur concentration passe à zéro dans la solution. Il reste une concentration d'ions réducteurs de  $4 \cdot 10^{-2}$  M dans la solution. On recharge alors la pile en faisant passer un courant d'intensité  $I=0.5$ A pendant 15 minutes, pour effectuer une électrolyse et reformer des ions oxydants, et réduire les ions réducteurs en métal. Calculez le nombre de moles d'ions formés ou disparus. Ecrivez le quotient réactionnel Q, calculez sa valeur. Est ce que la pile est complètement rechargée (pour cela calculez son  $\Delta E$  et comparez à la force électromotrice standard)? **(4pts)**

Calcul: Selon la loi de Faraday,  $n_{Ag^+} = I t / zF = 0.5 \times 15 \times 60 / (1 \times 96485) = 0.0046$  moles d'ions  $Ag^+$  formés dans les 100mL. La concentration est donc alors 0.046 M.

Et  $n_{Cd^{2+}} = I t / zF = 0.5 \times 15 \times 60 / (2 \times 96485) = 0.0023$  moles d'ions  $Cd^{2+}$  consommés dans les 100mL. La concentration est alors:  $[Cd^{2+}] = 4 \cdot 10^{-2} - 0.023 = 1.7 \cdot 10^{-2}$  M.

$$Q = [Cd^{2+}] / [Ag^+]^2 = 1.7 \cdot 10^{-2} / (4.6 \cdot 10^{-2})^2 = 8.03$$

On peut utiliser la relation de Nernst pour calculer la force électromotrice de la pile rechargée :

$$\Delta E = \Delta E^0 - RT/nF \cdot \ln Q, \text{ donc, } \Delta E = 1.203 - (8.31 \cdot 298.15) / (2 \cdot 96485) \ln 8.03 = 1.203 - 0.026 = 1.17 \text{ V}$$

La pile n'est pas totalement rechargée, mais pas trop loin.

### Réponses :

Nombre de mole d'ions oxydants reformés : 0.0046

Concentration en ions oxydants reformés : 0.046 M

Nombre de moles d'ions réducteurs reformés : 0.0023

Concentration en ions réducteurs (totale):  $1.7 \cdot 10^{-2}$  M.

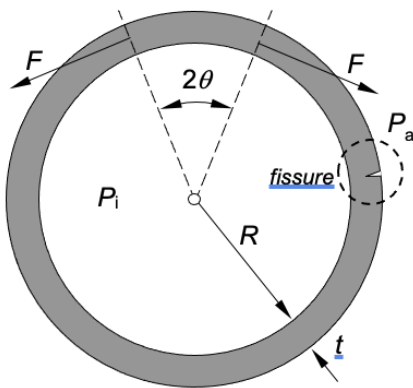
Quotient réactionnel : 8.03

Pile complètement rechargée?, non mais presque,  $\Delta E = 1.17$  V



## Question 6

/ 10



Un tube cylindrique en polypropylène rempli d'une huile est utilisé pour mettre sous pression  $P_i$  un actionneur.

Le tube a un rayon intérieur  $R$  et une épaisseur de paroi  $t$ . Pour simplifier, on supposera que  $R \gg t$ , de telle sorte que la contrainte tangentielle dans la paroi du polypropylène peut être considérée comme uniforme.

**6a.** En considérant la différence de pression  $\Delta P = (P_i - P_a)$ , où  $P_a$  est la pression extérieure, faites un bilan de force agissant sur un petit secteur d'ouverture  $2\theta$  (et de longueur  $L$  dans le sens perpendiculaire à la feuille) pour exprimer cette contrainte tangentielle  $\sigma$  en fonction des paramètres  $\Delta P$ ,  $R$  et  $t$ . On prendra l'hypothèse que l'angle  $\theta$  est suffisamment petit pour que  $\sin \theta$  est pratiquement égal à  $\theta$ . (3 pts)

Expression littérale de la contrainte :

$$\sigma = \Delta P \times \frac{R}{t}$$

## Calculs

La force normale due à  $\Delta P$ , dirigée vers l'extérieur du tube, est donnée par  $\Delta P \times S = \Delta P \times L \times 2R\theta$

Pour compenser cette force, les deux forces  $F$  projetées sur l'axe vertical donnent  $2F \sin \theta \cong 2F\theta$

D'où en égalant ces deux forces :

$$F = \Delta P \times LR$$

La contrainte  $\sigma$  est donc donnée par :

$$\sigma = \frac{F}{Lt} = \Delta P \times \frac{R}{t}$$

**6b.** Lors d'un contrôle, on constate une petite fissure de profondeur  $\ell = 300 \mu\text{m}$  sur la surface externe du tube (voir dessin). L'expression trouvée sous (a) donne une contrainte tangentielle de 20 MPa. Le polypropylène a une ténacité de  $4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . Devez-vous changer le tube avant la prochaine utilisation ?

(2 pts)

Oui

☐

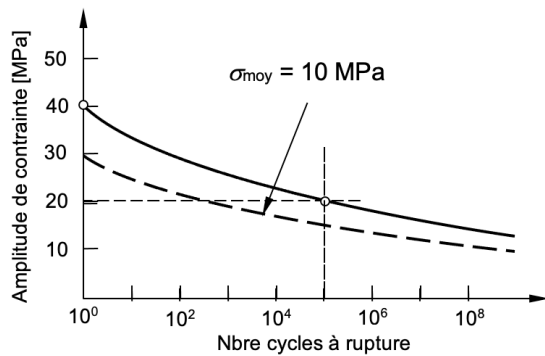
Non

☒

## Calculs

Le facteur d'intensité de contrainte,  $K_1$ , est donné par :  $K_1 = \sigma \sqrt{\pi \ell} = 20 \text{ MPa} \sqrt{3 \times 3 \cdot 10^{-4} \text{ m}} = 0.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . Cette valeur est plus petite que la ténacité,  $K_{1c} = 4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , donc le tube n'a pas besoin d'être remplacé.

6c.



Après avoir changé le tube en polypropylène de la question précédente par un tube neuf, on se pose la question de savoir combien de cycles de mise sous pression va-t-on pouvoir faire avec une différence de pression variant entre  $\Delta P = 0$  ( $\sigma = 0$ ) et  $\Delta P = (P_i - P_a)$ , pour laquelle on a trouvé que la contrainte tangentielle valait  $\sigma = 20 \text{ MPa}$ . La seule information dont on dispose est la courbe de Wöhler mesurée à contrainte moyenne nulle indiquée ci-contre.

- a. On propose de construire la courbe de Wöhler correspondant à la mise sous pression du tube en polypropylène ( $\sigma$  variant entre 0 et 20 MPa). Donnez les valeurs de la contrainte moyenne et de l'amplitude dans ces conditions.

Contrainte moyenne : 10 MPa

Amplitude : 10 MPa

(1 pt)

- b. Calculez dans ces conditions l'amplitude de contrainte maximum pour une rupture à 1 cycle et représentez ce point sur le diagramme ci-dessus. (Justifiez votre réponse). (1 pt)

*Justification: La résistance maximum du matériau est donnée par l'amplitude de la contrainte à 1 cycle, soit 40 MPa. Par ailleurs, la moyenne de la contrainte est  $(20+0)/2 \text{ MPa}$ , soit 10 MPa. La loi de Goodman dit alors que l'amplitude de la contrainte est diminuée de  $10/40$ , soit 25%, par rapport à la courbe obtenue à moyenne nulle. D'où 30 MPa pour 1 cycle.*

Amplitude à 1 cycle :

$$\sigma_a = 30 \text{ MPa}$$

- c. Faites de même pour l'amplitude de contrainte correspondant à une rupture à  $10^5$  cycles. (0.5 pt)

*Justification: La loi de Goodman dit alors que l'amplitude de la contrainte est diminuée de  $10/40$ , soit 25%, par rapport à la courbe obtenue à moyenne nulle. D'où  $20 \cdot 3/4 = 15 \text{ MPa}$  pour  $10^5$  cycles*

Amplitude à  $10^5$  cycles :

$$\sigma_a = 15 \text{ MPa}$$

- d. Sachant que limite d'endurance à la fatigue du matériau pour une contrainte moyenne nulle est de 16 MPa, quelle serait la nouvelle valeur d'endurance dans les conditions d'utilisation présentes ? (0.5 pt)

*Justification: La loi de Goodman dit alors que l'amplitude de la contrainte est diminuée de  $10/40$ , soit 25%, par rapport à la courbe obtenue à moyenne nulle. D'où  $16 \cdot 3/4 = 12 \text{ MPa}$  pour  $10^7$  cycles*

Endurance :

$$\sigma_e = 12 \text{ MPa}$$

- e. Construisez la courbe (1pt)

- f. Finalement, dans ces conditions d'utilisation du tube en fatigue, doit-on dire à l'utilisateur de porter une attention particulière au risque de fissuration en fatigue?

*Justification: On est avec une amplitude de 10 MPa sous la courbe d'endurance dans ces conditions, donc on est tout bon, pas besoin de porter une attention particulière à la fatigue.*

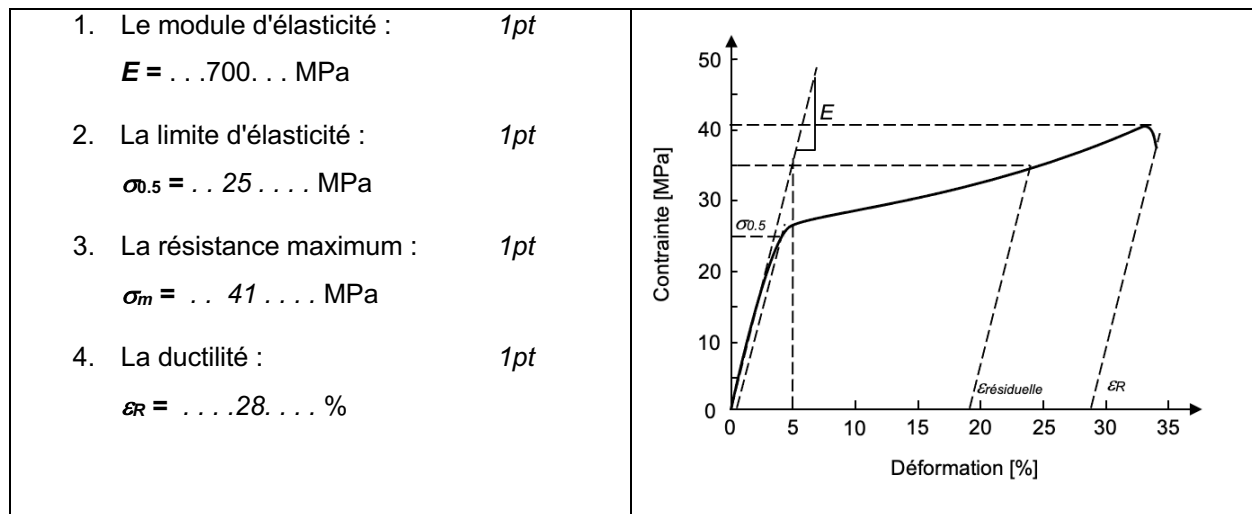
Réponse:

non

## Question 7

/ 8

On considère à nouveau le Polypropylène de la question précédente, et on donne sa courbe de déformation en traction comme indiqué dans la figure. On demande d'indiquer graphiquement sur la figure et d'estimer ainsi les valeurs des paramètres suivants de ce matériau :



1. Quelle est la densité d'énergie dissipée lorsque l'on charge le matériau à 20MPa en traction, puis retour à 0 (comme pour le tube de l'exercice précédent)? 1pt

$$\text{Densité d'énergie dissipée} = \dots 0 \dots \text{J/m}^3$$

**Calcul:** A 20MPa, on est toujours dans la région élastique, donc il n'y a pas d'énergie dissipée.

2. Ce matériau est déformé jusqu'à une contrainte de 35 MPa. Quelle est la déformation résiduelle lorsque l'on relâche la contrainte (indiquez aussi graphiquement sur la figure). 1pt

$$\epsilon_{\text{résiduelle}} = \dots 18 \dots \%$$

3. On reprend un tube neuf comme celui de l'exercice précédent, au repos (non chargé en huile) (voir dessin). Dans les conditions d'utilisation de notre actionneur, on réalise que la température n'est pas la température ambiante, mais environ 50°C. On donne le coefficient d'expansion thermique du polypropylène,  $\alpha = 60 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ . A 50°C, est ce que le tube aura un diamètre intérieur un peu plus grand qu'à 20°C, identique ou un peu plus petit? Pas besoin de faire de calcul, mais justifiez votre réponse. 1pt

*Réponse: Le coefficient d'expansion thermique est positif, donc les atomes présents dans la structure ont tendance à s'écarter légèrement (distance d'équilibre plus grande) quand la température augmente, donc le rayon interne va augmenter.*

4. Selon ce que vous savez du comportement des polymères, est ce qu'on attend qu'à 50°C le matériau se déforme plus facilement à 50°C qu'à 20°C sous charge (avec l'huile dedans sous pression), pareil, ou moins facilement? Justifiez votre réponse.

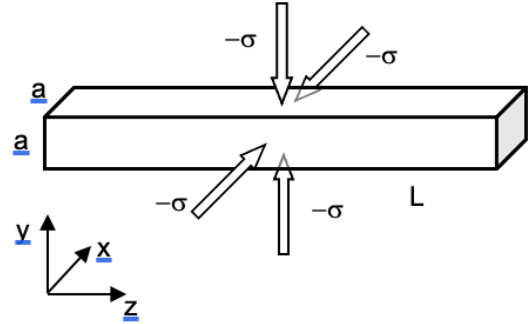
1pt

*Réponse: un polymère est en général assez sensible à la température, donc on aura peut être une limite d'élasticité et un module de rigidité un peu moindre, donc on attend plus de déformation pour la même contrainte.*

## Question 8

/ 9

Une barre parallélépipédique de section carrée  $a \times a$  et de longueur  $L$  (voir dessin) est comprimée en restant dans le domaine élastique sur les quatre faces de dimensions  $L \times a$  par une contrainte en compression  $-\sigma$ . Quelles sont les nouvelles dimensions de la barre, sachant que son module élastique est  $E$  et que son coefficient de Poisson vaut  $\nu$ ?



**Indication :** Appliquez d'abord la compression selon la direction  $x$  pour calculer les nouvelles dimensions de la barre, puis sur ces nouvelles dimensions, appliquez la contrainte de compression selon la direction  $y$ . Ne gardez que les termes de premier ordre dans vos développements.

**Nouvelles dimensions après l'application de  $-\sigma$  selon  $x$  :**

$$\mathbf{a}_x' : a_x' = a(1 + \varepsilon_{xx}) = a\left(1 - \frac{\sigma}{E}\right) \quad 1.5 \text{ pt}$$

$$\mathbf{a}_y' : a_y' = a(1 + \varepsilon_{yy}) = a(1 - \nu\varepsilon_{xx}) = a\left(1 + \nu\frac{\sigma}{E}\right) \quad 1.5 \text{ pt}$$

$$\mathbf{L}' : L' = L(1 + \varepsilon_{zz}) = L(1 - \nu\varepsilon_{xx}) = L\left(1 + \nu\frac{\sigma}{E}\right) \quad 1.5 \text{ pt}$$

**Nouvelles dimensions après l'application de  $-\sigma$  selon  $y$  :**

$$\mathbf{a}_x'' : a_x'' = a_x'(1 + \varepsilon_{xx}) = a\left(1 - \frac{\sigma}{E}\right)\left(1 + \nu\frac{\sigma}{E}\right) \cong a\left(1 + (\nu - 1)\frac{\sigma}{E}\right) \quad 1.5 \text{ pt}$$

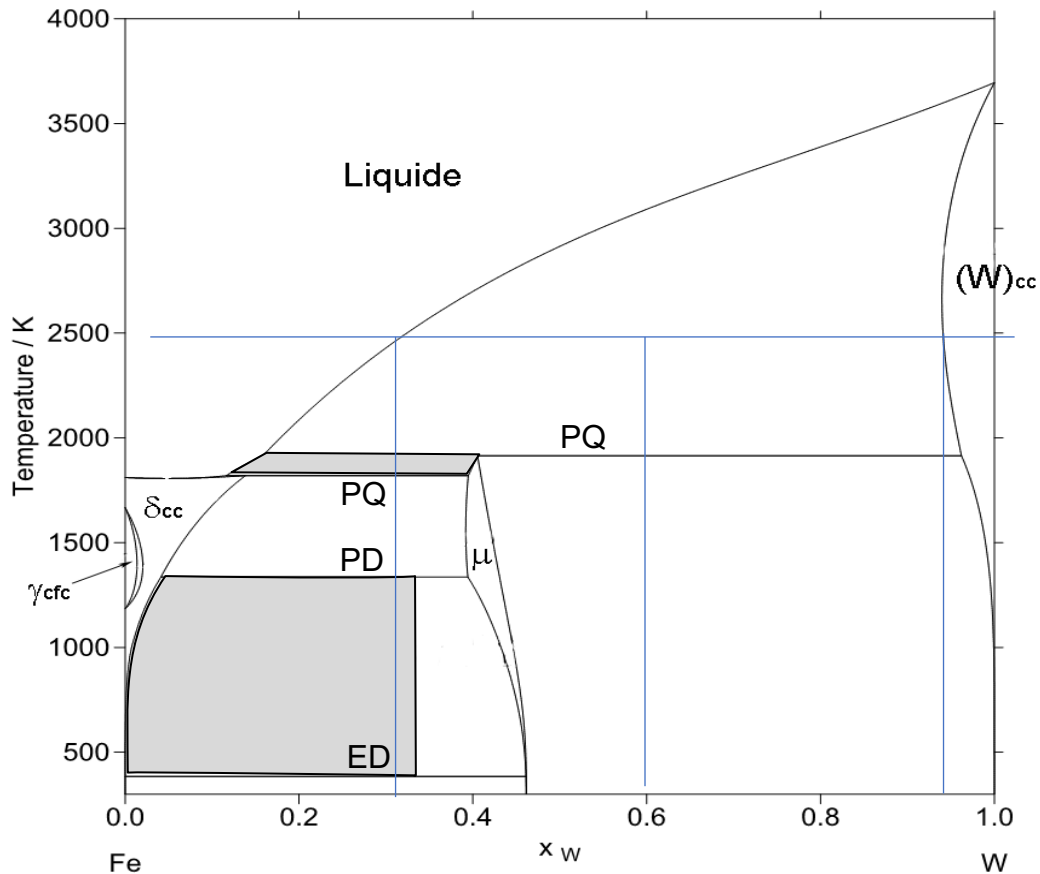
$$\mathbf{a}_y'' : a_y'' = a_y'(1 + \varepsilon_{yy}) = a\left(1 + \nu\frac{\sigma}{E}\right)\left(1 - \frac{\sigma}{E}\right) \cong a\left(1 + (\nu - 1)\frac{\sigma}{E}\right) \quad 1.5 \text{ pt}$$

$$\mathbf{L}'' : L'' = L'(1 + \varepsilon_{zz}) = L\left(1 + \nu\frac{\sigma}{E}\right)\left(1 + \nu\frac{\sigma}{E}\right) = L\left(1 + 2\nu\frac{\sigma}{E}\right) \quad 1.5 \text{ pt}$$

## Question 9

/ 10

Le tungstène (W) est souvent ajouté comme élément de soluté dans les aciers à outil. Le diagramme de phase Fe-W en composition molaire est donné ci-dessous. Les phases présentes sont : les structures  $\delta$  cubique centrée (cc) et  $\gamma$  cubique à faces centrées (cfc) du fer, la structure cc du tungstène, une phase intermédiaire  $\mu$  et une phase stoechiométrique appelée « Lave » (La).



9a. Indiquez sur le diagramme de phase par les symboles en gras entre parenthèses les invariants de nature : 1) eutectique (**EQ**) ; 2) péritectique (**PQ**) ; 3) eutectoïde (**ED**) ; 4) péritectoïde (**PD**) ? (2 pts)

9b. Hachurez les zones biphasées (Liquide -  $\mu$ ) et (La -  $\delta_{cc}$ ). (2 pts)

9c. Sachant que la composition molaire de la phase lave (La) est 0.33, quelle est la formule équivalente de cet intermétallique ? (1 pt)



9d. La masse molaire du fer étant de 56 g/mole et celle du tungstène de 184 g/mole, calculez la composition en % poids d'un alliage Fe-W ayant une composition molaire en tungstène de 50 %. (2pts)

$$C_W = \frac{m_W}{m_W + m_{Fe}} = \frac{N_W M_W}{N_W M_W + N_{Fe} M_{Fe}} = \frac{X_W M_W}{X_W M_W + (1 - X_W) M_{Fe}}$$

$$C_W = \frac{0.5 \times 184}{0.5 \times 184 + 0.5 \times 56} = \frac{92}{120} = 76.7\% \text{pds}$$

9e. Quel est le pourcentage de phase liquide si je considère l'alliage à 60at% à 2500K ? 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 :** On utilise la règle des leviers

$X_l = (\chi_s - \chi_o) / (\chi_s - \chi_{liq})$  mais on ne connaît pas  $\chi_{liq}$ , et  $\chi_s$  qu'il faut trouver sur le diagramme.

On identifie, sur la droite à 2500K:  $\chi_{liq}=0.3$ , and  $\chi_s=0.95$

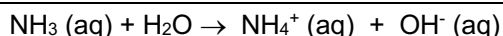
$X_l = (0.95 - 0.6) / (0.95 - 0.3) = 0.538$ , donc 53.8% de liquide.

## Question 10

/ 10

On dispose d'une solution aqueuse d'ammoniac et d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, pour faire quelques expériences de chimie.

10a. On considère la solution aqueuse d'ammoniac, de concentration 0.1M. Sachant que le  $pK_b=4.78$ , écrivez l'équation chimique entre l'ammoniac et l'eau, l'équation de la constante de basicité  $K_b$  en fonction des concentrations pour cette solution, et indiquez si l'ammoniac est un acide ou une base, forte ou faible. (1.5 pt)



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.66 \cdot 10^{-5}$$

C'est une base faible.

Calculez le pH de la solution. (1.5pt)

Calcul :

$pK_b = 4.78$ , donc  $pK_a = 14 - 4.78 = 9.22$

$\text{NH}_3$  est une base faible, mais  $[\text{NH}_3]_0 > 100K_b \rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (14 + pK_a + \log[\text{NH}_3]_0)$   
 $= \frac{1}{2} (14 + 9.22 + \log 0.1) = 11.11$

On peut aussi faire sans l'approximation, en résolvant l'équation et on trouve  $\text{pH} = 11.1$  aussi.

Réponse:  $\text{pH} = 11.11$

10b. On considère maintenant la solution d'acide chlorhydrique, dont le  $pK_a = -8$ . On mesure le pH de cette solution, et on trouve  $\text{pH}=1.5$ . Quelle est la concentration de cette solution? (1.5pt)

Calcul : HCl est un acide fort, qui se dissocie totalement et comme le pH ici est faible, on est dans les conditions d'une solution surement peu diluée. Dans ce cas,  
 $\rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.5$  donc  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 0.031 \text{ M}$

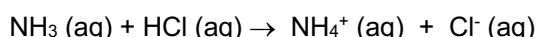
Réponse: 0.031 M

10c. On prend cette solution d'acide et on la dilue dans beaucoup d'eau, pour obtenir une solution de concentration  $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ . Quel est le pH de cette nouvelle solution ? (1.5 pt)

Dans ce cas, l'autoprotolyse de l'eau va contribuer à la concentration totale en  $\text{H}_3\text{O}^+$  et ne peut être

négligée. Soit  $x=[\text{H}_3\text{O}^+]$ , on sait par le formulaire que  $x = \frac{c_a + \sqrt{c_a^2 + 4K_e}}{2} = \frac{5 \cdot 10^{-7} + \sqrt{25 \cdot 10^{-14} + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} = 5.2 \cdot 10^{-7}$ , donc  $\text{pH} = -\log(5.2 \cdot 10^{-7}) = 6.28$ .

10d. On mélange les deux solutions ensemble, en mettant dans le bécher 15.5 ml de solution d'ammoniac et 50 ml de solution d'acide chlorhydrique, quelle est l'équation chimique de la réaction? (0.5pt)



Indiquez les couples acide base en présence : (1pt)

Acide : ..... Base conjuguée : .....

Base : ..... Acide conjugué : .....

Tournez la page

Estimez le pH de cette solution: (1.5 pt)

Dans 15.5ml d'ammoniac on a  $n_b = 15.5 \cdot 10^{-3} \cdot 0.1 = 1.55 \cdot 10^{-3}$  moles de  $\text{NH}_3$ , et dans 50ml d'acide on a  $n_a = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 0.031 = 1.55 \cdot 10^{-3}$  moles de  $\text{HCl}$ . Comme les nombres de moles sont les mêmes, on peut estimer qu'ils vont se neutraliser et que le pH sera neutre.

10e. Au lieu de l'acide chlorhydrique, un de vos collègues propose d'utiliser l'acide fluorhydrique, car la liaison  $\text{HF}$  est plus forte (569kJ/mol) que la liaison  $\text{HCl}$  (431kJ/mol), et donc il pense que du coup, l'acide sera plus fort. Est-ce que cette affirmation est correcte? (1pt)

*Réponse: non ce n'est pas correct, car plus l'énergie de liaison est faible, plus l'acide est fort, car prêt à se dissocier facilement.*



## Question 11

/ 6

Par ces temps d'hiver, quand on est dehors au jardin et qu'il fait 0°C, on ressent avec la main une plus grande sensation de froid quand on touche un objet en aluminium plutôt qu'un objet en plastique (par exemple en polypropylène). Pourquoi ?

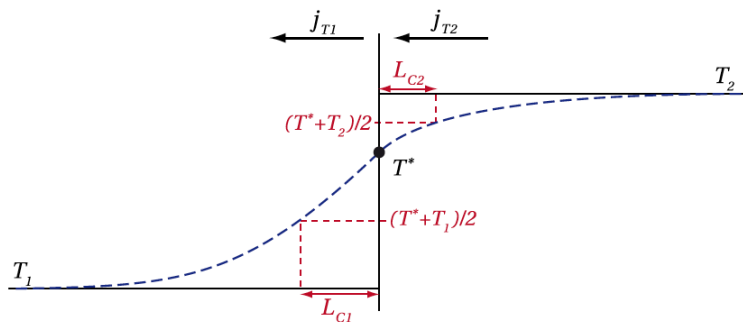
Pour expliquer et quantifier cela, on simplifie le problème en disant que notre main (principalement formée d'eau) est initialement à la température constante de 35°C, et que l'objet (plastique ou métal) est initialement à 0°C. On met les 2 (main et métal) en contact. On propose alors de calculer la température d'interface  $T^*$  entre la main et l'objet, en prenant l'hypothèse que les flux thermiques sont égaux, pour les 2 cas. On vous donne :

$$k_{\text{plastique}} = 0.22 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}, (\rho c_p)_{\text{plastique}} = 1.7 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$k_{\text{alu}} = 237 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}, (\rho c_p)_{\text{alu}} = 2.42 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$k_{\text{main}} = 0.56 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}, (\rho c_p)_{\text{main}} = 4.18 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$$

1-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. (2 pts)



2- Ecrivez l'équation d'équilibre des flux thermiques et calculez la température d'interface dans les 2 cas, et donnez votre conclusion. (4pts)

$$-k_1 \frac{T^* - (T^* + T_1)/2}{L_{C1}} = -k_2 \frac{(T^* + T_2)/2 - T^*}{L_{C2}}$$

avec la longueur critique  $L_c = \sqrt{\alpha t}$  pour chacun des matériaux.

En simplifiant la première équation, on trouve :

$$T^* = (e_1 T_1 + e_2 T_2) / (e_1 + e_2), \text{ avec } e, \text{ effusivité} = \sqrt{k \rho c_p}$$

On calcule :

$$e_{\text{plastique}} = 611 \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-0.5}$$

$$e_{\text{alu}} = 23949 \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-0.5}$$

$$e_{\text{main}} = 1530 \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-0.5}$$

$$\text{donc: } T^* (\text{main/plastique}) = 25^\circ \text{C} \text{ et } T^* (\text{main/alu}) = 2^\circ \text{C}$$

Conclusion : la température d'interface est bien plus basse pour l'alu que pour le plastique, d'où notre sensation de froid.