

NOM :	Total des points :	/
Numéro de place :	<input type="text"/>	100	

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

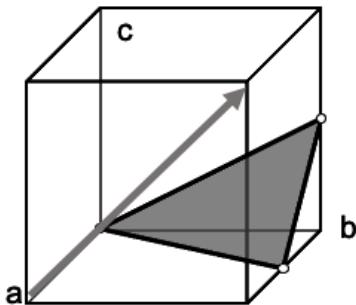
Cochez la réponse juste, après avoir lu **ATTENTIVEMENT** (jusqu'au bout) la question.
 (Attention : réponse juste +1 pt, réponse fausse -1 pt, total ≥ 0 pt).

- | | Vrai | Faux |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| a. Pour chaque réaction chimique spontanée effectuée à pression constante, l'entropie augmente. faux : il s'applique que l'enthalpie libre doit être négative selon $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| 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}. | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| c. L'énergie d'ionisation du sodium Na est plus petite que celle du chlore Cl. Vrai : dans une période, l'énergie d'ionisation augmente de gauche à droite | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 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. | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| e. La ténacité d'un matériau est un paramètre intrinsèque au matériau, elle est en général plus élevée quand le matériau est ductile. | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 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. | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 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. | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| 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. | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| i. Dans le cas d'une dislocation coin, le vecteur de Burgers est orthogonal à la ligne de dislocation. | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 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. | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 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_f^0 de formation d'une mole de substance CH ₃ COOH selon : 2 C(s) + 4H (g) + 2 O (g) \rightarrow CH ₃ COOH (l). Faux : L'enthalpie de formation standard à 298 K est l'enthalpie standard de la réaction de formation d'une mole d'acide acétique s'il est formé à partir de ses éléments (C, H et O) pris sous forme de corps simples dans leur état standard à 298 K. Ceci sont C (s, graphite), H ₂ (g) et O ₂ (g). | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| l. La demi-réaction d'une pile ayant le potentiel redox le plus élevé constitue la cathode. | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

Question 2

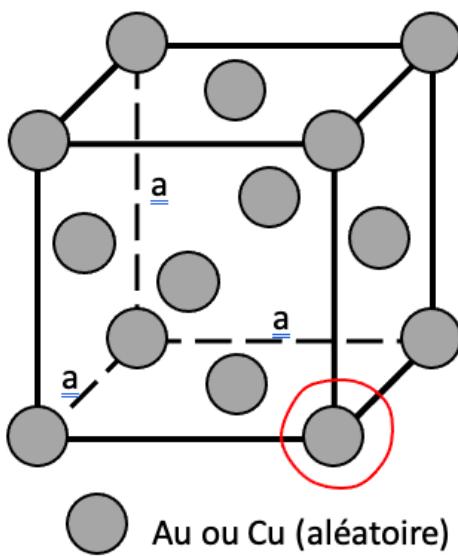
/ 8

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

Réponse:Plan $(2\bar{1}2)$ Droite: $\langle 011 \rangle$ ou $[011]$

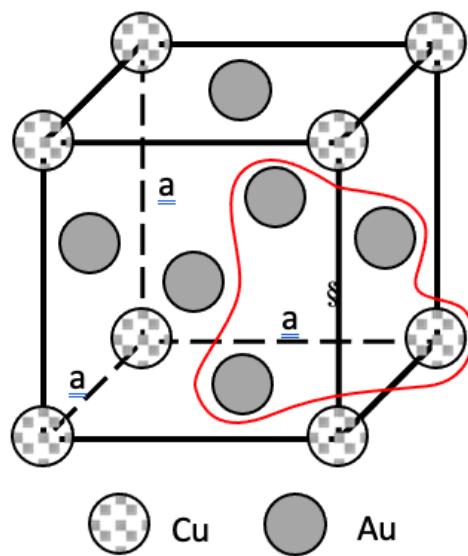
2b. A haute température, l'alliage d'or Au-25%at.Cu est une solution solide, alors qu'à plus basse température il devient un intermétallique ordonné Au_3Cu (voir les structures ci-dessous). Indiquez pour chacune de ces structures cristallines le réseau cristallin et entourez sur le dessin le motif. (4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

Alliage Au-25%at.Cu



Réseau :

Cubique à faces centrées

Intermétallique Au_3Cu 

Cubique simple

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] [1̄10] [22̄1] [11̄2] [1̄12]

Calculs : La direction doit être perpendiculaire à la normale $[111]$ au plan ainsi qu'à la direction $[1\bar{1}0]$.

$$\text{Donc : } h \times 1 + k \times 1 + \ell \times 1 = 0$$

$$\text{et } h \times 1 + k \times (-1) = 0 \Rightarrow h = k = 1 \text{ et donc } \ell = -2$$

Tournez la page

Question 3

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=70GPa, densité 2.7g/cm^3), un composite (Module E=120GPa, densité 1.6 g/cm^3) et une céramique à base d'Alumine (Module E= 300GPa, densité 3.8 g/cm^3). Quel matériau choisissez-vous, qui permette de minimiser la masse tout en gardant une déformation donnée pour une géométrie donnée ? (3 pts)

Réponse: On choisit celui pour lequel E/ρ est le plus grand possible.

Calculs: Pour Alu: 26

Pour composite: 75

Pour Céramique: 79

Alors on prend la céramique alumine, selon ce choix-là.

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. 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)

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

Réponse: Aluminium

Calculs:

$F=ma=100*100=10000 \text{ N}$ donc la contrainte vaut: $\sigma=F/A=10000\text{N}/100\text{mm}^2=100 \text{ MPa}$.

Pour une fissure de 3mm, la contrainte critique vaut:

$$\sigma_c = \frac{K_{1c}}{\sqrt{\pi l}}$$

Donc pour Alu, $\sigma_c=30/\sqrt{(3.14 \cdot 3 \cdot 10^{-3})}=309 \text{ MPa}$, pour Composite $\sigma_c=3/\sqrt{(3.14 \cdot 3 \cdot 10^{-3})}=30.9 \text{ MPa}$ et pour Alumine: $\sigma_c=4/\sqrt{(3.14 \cdot 3 \cdot 10^{-3})}=41.2 \text{ MPa}$.

Donc on prendra alors plutôt l'aluminium, ou bien on doit trouver un composite plus tenace, ou alors mettre une couche de protection sur la céramique, pour la protéger.

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 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 :

Alu: $\alpha=23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; Composite: $\alpha=7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; Céramique: $\alpha=5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Réponse: Composite

Calculs: $\varepsilon_{th}=\alpha \cdot \Delta T$, et $\varepsilon_{meca}=\sigma/E$

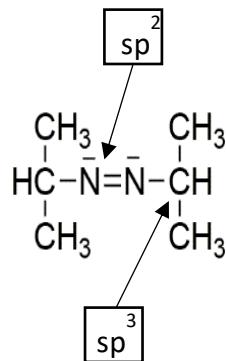
Alu: $\varepsilon_{th}=23 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1} \cdot 100K=0.23\%$; Composite: $\varepsilon_{th}=7 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1} \cdot 100K=0.07\%$; Céramique: $\varepsilon_{th}=5 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1} \cdot 100K=0.05\%$.

Pour la partie mécanique, $\varepsilon_{meca}=\sigma/E$, donc Alu: $\varepsilon_{meca}=100/70\ 000=0.14\%$; Composite, $\varepsilon_{meca}=100/120\ 000=0.08\%$, Céramique $\varepsilon_{meca}=100/300\ 000=0.0033\%$. Seul le composite est OK a priori pour celui là.

Question 4 : atomistique et cinétique

17

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)

L'unité de k indique que la réaction a un ordre 1

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

Calcul :

L'énergie d'activation : On connaît la constante de vitesse de cette réaction à deux différentes températures. Donc l'énergie d'activation E_a est donnée par

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Utilisant les deux points:

$$E_a = \frac{R \cdot \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8.314 \cdot \ln(7.96 \cdot 10^{-4} / 3.30 \cdot 10^{-5})}{\frac{1}{491} - \frac{1}{531}} = 172.5 \text{ (172.495) } kJ/mol$$

Le facteur de fréquence

Calcul par la loi d'Arrhenius : $\ln A = \ln k + E_a/RT$

En utilisant $T = 218^\circ\text{C}$: $\ln A = \ln(3.30 \times 10^{-5}) + 172495/(8.314 \cdot 491) = 31.936$

$$A = \exp(31.936) = 7.4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

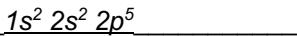
Remarque: les valeurs peuvent varier en fonction de la température et de la valeur énergétique (arrondie ou non) utilisée pour le calcul

$$E_a = 172.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$A = 7.4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

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)

1. Electron: $n= 3, l= 0, m_l= 0 m_s= +1/2$

2. Electron: $n= 3, l= 0, m_l= 0, m_s= -1/2$

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 :

Avec $\tau = \frac{1}{k}$ et $\tau = 100 \text{ ans}$: $k = 1/\tau = 10^{-2} \text{ a}^{-1}$

Réaction d'ordre 1 : $v = k [\text{CF}_3\text{Cl}] = 10^{-2} \text{ a}^{-1} [\text{CF}_3\text{Cl}]$

$[\text{CF}_3\text{Cl}]_0$ correspond 100%

$$\ln [\text{CF}_3\text{Cl}]_{50} - \ln [\text{CF}_3\text{Cl}]_0 = -kt = -10^{-2} \times 50$$

$$\ln [\text{CF}_3\text{Cl}]_{50} = 4.105$$

$$[\text{CF}_3\text{Cl}]_{50} = \exp(4.105) = 60.65 \% \text{ qui sont encore dans l'atmosphère} \rightarrow 39.3 \% \text{ de CF}_3\text{Cl sont décomposés}$$

39.3 % sont décomposés

Question 5 : réaction acidobasique, thermodynamique et équilibre

/10

Le dioxyde d'azote (NO_2) en tant qu'agent réactif clé de la chimie atmosphérique joue un rôle essentiel dans la formation de polluants secondaires tels que l'ozone et les aérosols organiques secondaires dans la troposphère, et a attiré beaucoup d'attention dans le passé.

Le dioxyde d'azote NO_2 est un gaz brun-rouge, ininflammable, à odeur caractéristique, extrêmement corrosif et hautement toxique. Malgré son odeur caractéristique, il est à peine perceptible à de faibles concentrations. Le tétr oxyde de diazote, N_2O_4 , est un gaz incolore à 25 °C. C'est le dimère du dioxyde d'azote, NO_2 , et se trouve avec lui en équilibre dépendant de la pression et de la température selon :



5a. A l'aide du principe (que vous nommerez), précisez en cochant la case correspondante ci-dessous, quel sera le sens du déplacement pour la réaction ci-dessus pour les cas suivants : (2 pts)

Nom du principe : _____ *Le Châtelier* _____

Déplacement :	vers la gauche	vers la droite	sans effet
i. lorsqu'on ajoute un catalyseur	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
ii. lorsqu'on augmente la pression	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
iii. lorsqu'on diminue la température	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

5b. Donnez l'équation de constante d'équilibre exprimée en concentration : (0.5pt)

$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$

5c. Un ballon d'un volume $V = 1$ litre a été rempli de 0,26 mole de dioxyde d'azote. Après un certain temps, 0,08 mole de tétr oxyde de diazote N_2O_4 s'est formée. Calculez la constante d'équilibre K_c . (1pt)

$$2 \cdot x \text{NO}_2 (\text{g}) \rightarrow x \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \quad \text{avec } x = 0.08 \text{ mol}$$

$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{0.08}{(0.26 - 2 \cdot 0.08)^2} \text{ L/mol} = 8 \text{ L/mol}$$

5d. Calculez l'entropie molaire standard de la réaction avec les données suivantes. Expliquez le signe de l'entropie. (1.5pt)

	$\Delta S_f^0 [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
$\text{NO}_2 (\text{g})$	240
$\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$	304

Calcul :

$$\Delta S_R^0 = \sum \Delta S_f^0 (\text{produits}) - \sum \Delta S_f^0 (\text{réactifs}) = (304) - (2 \times 240) = -176 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_R^0 = -176 \text{ J}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Justification du signe :

Le signe est négatif car le nombre de molécules gazeuses diminue de gauche (2 molécules) à droite (1 molécule), c'est-à-dire l'entropie diminue correspondant à plus d'ordre

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)

Tournez la page

Si $\Delta G \geq 0$ une réaction n'a pas lieu spontanément. On trouve la température où $\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$ par $T = \Delta H / \Delta S$

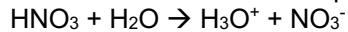
$$T = 325K$$

$$T = 52^{\circ}C$$

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 HNO_3 - base conjuguée NO_3^-

base H_2O - acide conjugué H_3O^+

5g. Quel est le pH d'une solution aqueuse de HNO_3 ($pK_a = -2$) 0.01 M à 25 °C? (1 pts)

Calcul :

L'acide nitrique est un acide fort, sa concentration est élevée, donc on peut directement utiliser la relation $pH = -\log [H_3O^+]$

$$pH = -\log 0.01 = 2$$

$$pH = 2$$

5h. L'acide nitreux HNO_2 ($pK_a = 3.29$) 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 pt)

Calcul :

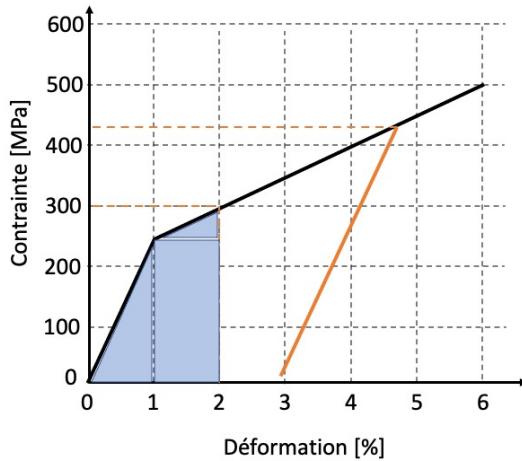
L'acide nitreux possède un $K_a = 5.128 \times 10^{-4}$, donc c'est un acide faible dans l'eau. Sa concentration n'est pas élevée ($c = 0.001 M$) donc on ne peut pas utiliser la relation simplifiée pour le calcul d'une solution acide faible ($[HA]_0$ n'est pas plus grand que $100 \cdot K_a$).

$$[H^+] = x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_a}}{2} = 5.04218 \times 10^{-4} \quad pH = -\log 5.04128^{-4} = 3.298$$

$$pH = 3.298$$

Question 6

Un cube de côté $a = 20 \text{ cm}$ 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. Sa hauteur est 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?

(3 pts)

Réponse:

$$E [\text{GPa}] = 25$$

$$\sigma_{\text{el}} [\text{MPa}] = 250 \text{ OU } 260$$

$$n [\text{MPa}] = 5000$$

Calculs:

$$E = 250 \text{ MPa} / 0.01 = 25 \text{ GPa.}$$

$$\sigma_{\text{el}} = 250 \text{ MPa, ok aussi si on a calculé } \sigma_{\text{el}} 0.2\% = 250 + 10 = 260 \text{ MPa}$$

$$n = 100 / 0.02 = 5000 \text{ MPa}$$

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

(2 pts)

Réponse: $d = 0.33\text{mm}$

Calculs:

$HV = 0.189 F[\text{N}] / d^2 [\text{mm}^2]$ et aussi $HV = \sigma_{\text{el}} [\text{MPa}] / 3$, donc on trouve, avec $F=50\text{N}$, que

$$d = \sqrt{\frac{F}{\sigma_{\text{el}}} \cdot \frac{0.189 \cdot 3}{\sigma_{\text{el}}}} = 0.33\text{mm}$$

Remarque: calcul aussi ok si on prend la formule de HV en MPa directement, et que $HV = 3\sigma_{\text{el}} [\text{MPa}]$

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) ?

4mm cela fait: $e=4/200=0.02=2\%$

$\sigma [MPa] = 300 MPa$, voir graphique
(2pts)

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

- | | | | |
|---------------------------------------|---|---|---------|
| avant d'atteindre la limite élastique | <input checked="" type="checkbox"/> Oui | <input type="checkbox"/> Non | (0.5pt) |
| pendant la déformation plastique | <input type="checkbox"/> Oui | <input checked="" type="checkbox"/> Non | (0.5pt) |

*Le coefficient de Poisson valant 0.3, il y a de changement de volume pendant la déformation élastique
Par ailleurs, la déformation plastique se fait à volume constant.*

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

$h [cm] : 19.4$

La déformation résiduelle est d'environ 3% une fois la contrainte relâchée (voir dessin). La hauteur du cube sera donc $0.03 \times 20 \text{ cm} = 0.6 \text{ cm}$ plus courte. D'où $h = 19.4 \text{ cm}$.

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%?

$w [J/m^3] : = 4 \times 10^6 J/m^3$ (2 pts)

La densité d'énergie w est représentée sur le graphique. Elle vaut donc (aire du triangle plus aire du trapèze): $0.5(2.5 \times 10^8 \times 0.01) + 0.5(2.5+3) \times 10^8 \times 0.01 = 4 \times 10^6 J/m^3$.

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

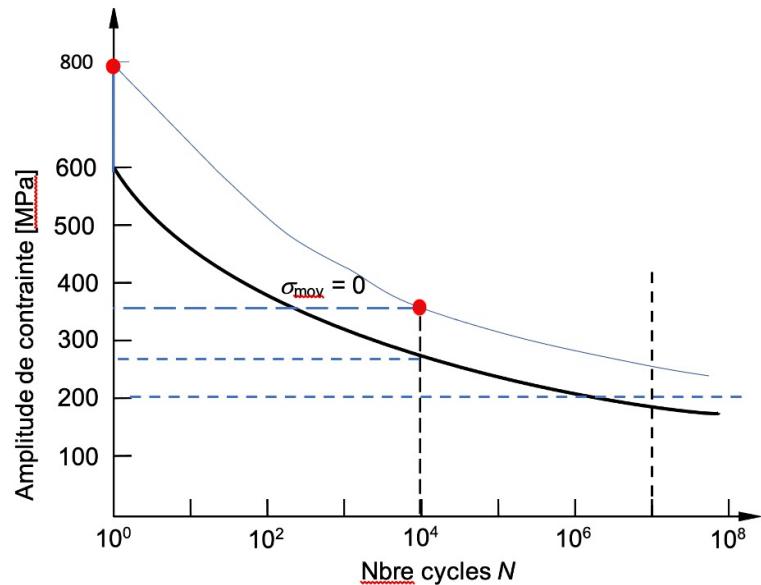
$W [J] : 3.2 \times 10^4 J$ (1 pt)

L'énergie totale de déformation mise en jeu vaut donc $w \times V$, soit $4 \times 10^6 \times 8 \times 10^{-3} = 3.2 \times 10^4 J$.

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: $\sigma_{Moy} [MPa] = -200 MPa$ **$\sigma_a [MPa] = 200 MPa$**



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

Voir graphique, on utilise la loi de Goodman, la courbe est décalée au dessus de l'autre d'une valeur de $1+200/600=1+1/3=4/3$ par rapport à l'amplitude pour un N donné.

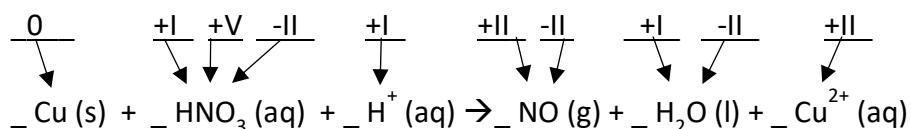
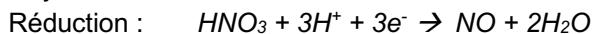
Est-ce que l'on sera sous la limite d'endurance dans de telles conditions ? oui, voir graphique pour amplitude de 200MPa.

(3 pts)

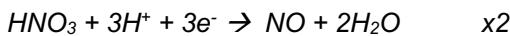
Question 7 : oxydoréduction**/ 11****7a.** Laquelle/Lesquelles des réactions redox suivantes a/ont lieu spontanément ? (1 pt)

Cochez la case si la réaction donnée a lieu spontanément.

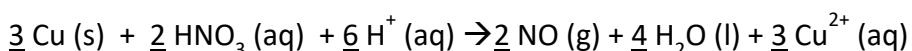
- $3 \text{Fe}(\text{s}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3 \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
- $2 \text{Fe}(\text{s}) + 4 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$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

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 (2pt)
Degré d'oxydation :**7c.** Écrivez les demi-réactions respectivement pour l'oxydation et la réduction. Indiquez l'oxydant et le réducteur. (2pt)**7d.** Équilibrerez les demi-réactions pour trouver les facteurs stœchiométriques manquants dans la réaction et notez-les ci-dessous dans l'équation de réaction. (1pt)

x3



x2



7e. Si l'on place une plaque de fer dans une solution aqueuse de CuSO₄ 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)

$$\text{f.e.m.} = \Delta E^0 = E^0 (\text{cathode}) - E^0 (\text{anode}) = 0.34 \text{ V} - (-0.45 \text{ V}) = 0.79 \text{ V}$$

f.e.m :

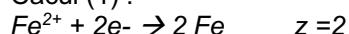
0.79 V

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 FeSO₄. Fe et H₂ 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) :



charge électrique utilisée en une heure : $q = I \cdot t = 15 \text{ A} \cdot 3600 \text{ s} = 54'000 \text{ As} = 54'000 \text{ C}$

nombre de mol de Fe déposés avec un rendement $\eta = 80\%$:

$$n(\text{Fe}) = \eta \cdot \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = 0.8 \cdot \frac{54'000 \text{ C}}{2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 0.224 \text{ mol}$$

$M(\text{Fe}) = 55.85 \text{ g/mol}$

Masse de fer déposée : $m = 0.224 \text{ mol} \times 55.85 \text{ g/mol} = 12.51 \text{ g}$

Masse de fer déposée :

12.51 g

Calcul (2) :

aire du dépôt : $A = (5 \times 10^{-2} \text{ m})^2 \times 2 = 5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$

volume du dépôt :

$$V_{\text{Fe}} = \frac{m}{\rho} = \frac{12.51 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{7.86 \frac{10^3 \text{ kg}}{\text{m}^3}} = 1.592 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

Epaisseur du dépôt de fer : $L = V_{\text{Fe}}/A = 3.18 \cdot 10^{-4} \text{ m} = 318 \mu\text{m}$

Epaisseur du dépôt de fer :

318 μm

Question 8

/ 3

Le coefficient de diffusion D du phosphore (pentavalent) dans le silicium (tétraivalent) à 1000°C vaut environ. 10^{-14} cm²/s. Vous aimerez 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)

$$t = \frac{\Delta x^2}{D}$$

Application numérique (1 pt)

$$t = 10'000 \text{ s}$$

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

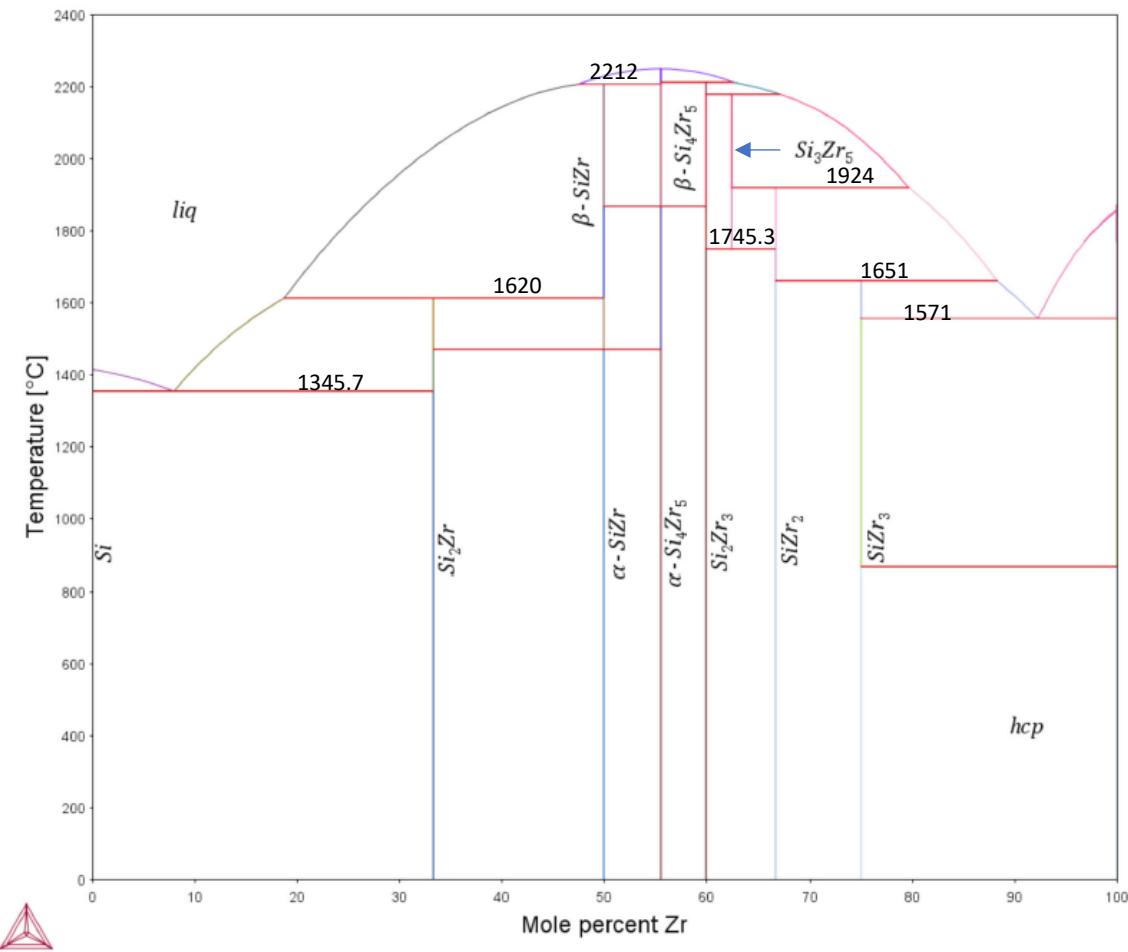
Calculs Le temps t nécessaire pour diffuser sur une profondeur Δx est donné par Fourier = 1.

$$t = \frac{\Delta x^2}{D} = \frac{(10^{-7} \text{ m})^2}{10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}} = 10^4 \text{ s}$$

Question 9

/ 8

L'alliage Si-Zr, dont le diagramme de phase est donné ci-dessous (source : Thermocalc, Naikade these EPFL), 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.



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

- | | eutectique | péritectique | eutectoïde | péritectoïde |
|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| a. L'invariant à 1571°C est un : | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| b. L'invariant à 1620°C est un : | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| c. L'invariant à 1924°C est un : | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| d. L'invariant à 1745.3°C est un : | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

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	X		X					
f. 80 mol% Zr et 1400°C							X	X
g. 66 mol% Zr et 1930°C	X				X			
h. 10 mol% Zr et 20°C		X	X					

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

Réponse : C'est le premier eutectique, donc à 1345.7°C, et avec la composition eutectique à environ 8% de Zr.

j. 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)

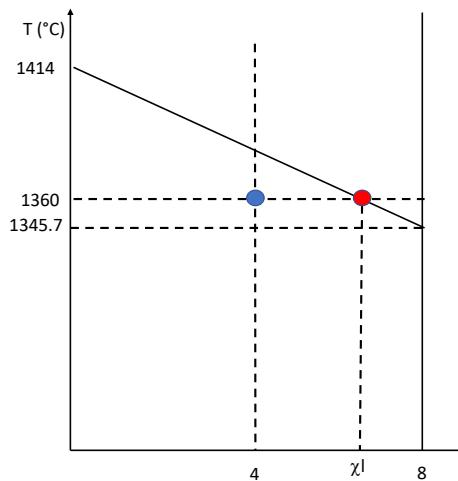
Dessin:

Calcul : On utilise la règle des leviers

$$X_l = (\chi_s - \chi_0) / (\chi_s - \chi_{liq}) \text{ mais on ne connaît pas } \chi_{liq}, \text{ le point rouge sur le dessin.}$$

On peut le trouver sachant qu'il est sur la droite du liquidus, donc:
 $(\chi_{liq}-8)/(1360-1345.7) = (-8)/(1414-1345.7) = -0.117,$
donc $\chi_{liq} = 6.3\%$

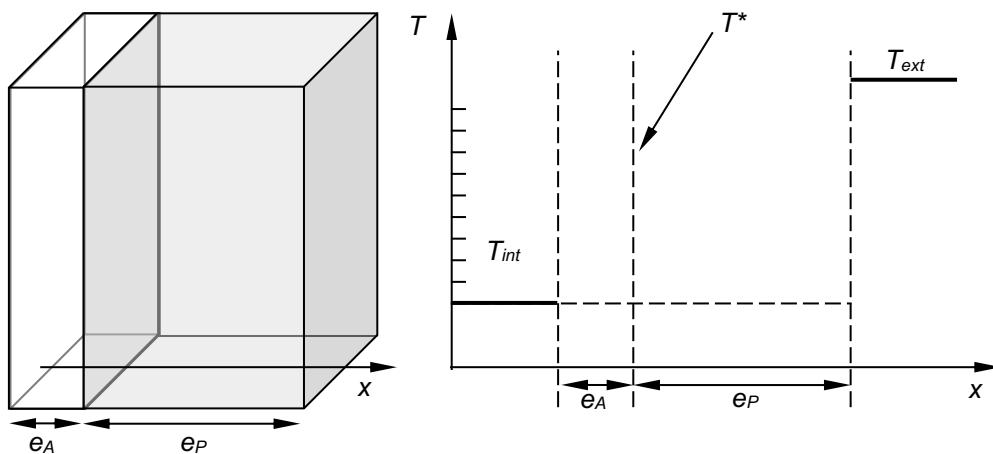
$$X_l = (0-4)/(0-6.3) = 0.634, \text{ donc } 63.4\% \text{ de liquide.}$$



Question 10**/ 10**

En ces temps de pandémie, vous décidez d'aider des collègues 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 1m^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 10mille 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 :

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

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)

$$\text{Flux thermique: } j_A = -k_A \frac{T_{ext} - T_{int}}{e_A} = \frac{-45.100}{1.10^{-3}} = -45.10^5 \text{ W/m}^2$$

Perte thermique pour la boîte : $P=j_A.S= -45.10^5 \text{ W}$

10b. On considère maintenant la boîte avec les panneaux de Polystyrène expansé collés sur les côtés. Calculez la formule 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)

Calcul de T^* :

Par égalité des flux, on a : $j_A = -k_A \frac{T_{int} - T^*}{e_A} = j_B = -k_P \frac{T^* - T_{ext}}{e_P}$

D'où : $T^* = \frac{k_A/e_A T_{int} + k_P/e_P T_{ext}}{k_A/e_A + k_P/e_P}$

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: $j_B = -k_P \frac{T^* - T_{ext}}{e_P} = -k_A \frac{T_{int} - T^*}{e_A} = -450 \text{ W/m}^2$

On sait aussi que $T_{int} - T_{ext} = (T_{int} - T^*) + (T^* - T_{ext})$ donc $T_{int} - T^* + T^* - T_{ext} = -\frac{e_A}{k_A} j_B + (-\frac{e_P}{k_P} j_B)$

$$T_{int} - T_{ext} = -(\frac{e_A}{k_A} + \frac{e_P}{k_P}) j_B$$

donc finalement

$$e_P = k_P \left(\frac{T_{int} - T_{ext}}{j_B} + \frac{e_A}{k_A} \right)$$

Application numérique :

$$e_P = 0.03 \left(\frac{-100}{-450} + 1.10^{-3} / 45 \right) = 6.7 \text{ mm}$$

Avez vous gagné votre défi ? Oui, on est ok avec moins de 1cm d'épaisseur.

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 coercif H_c étant faible, a-t-on un aimant dur ou doux ?

Calcul de l'aimantation :

L'aimantation M est donnée par $\chi_M H = 150'000 \text{ A/m}$. C'est 2 fois plus petit que l'aimantation rémanente, on n'avait donc pas atteint la saturation. Comme H_c est faible, c'est un aimant doux.

Saturation atteinte : **oui** **non**

Type d'aimant : **dur** **doux**

La structure de la ferrite est cubique centrée, son paramètre de maille est 3\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 :

Dans la structure bcc, il y a 2 atomes par maille. Comme l'aimantation est la densité de moments magnétiques, on a :

$$M = m \frac{2}{a^3}, \text{ ou encore } m = M \frac{a^3}{2} = 2 \times 10^5 \times (3 \times 10^{-10})^3 \text{ Am}^2, \text{ soit } 5.4 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$$