

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

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**

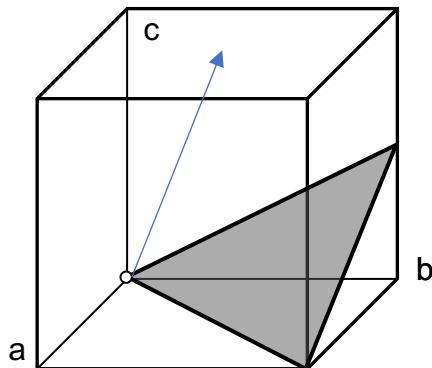
Cochez la réponse juste, après avoir lu **ATTENTIVEMENT** (jusqu'au bout) la question.
 (Attention : réponse juste +1 pt, réponse fausse -1 pt, total ≥ 0 pt).

	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.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<i>Les niveaux d'énergie varient comme $1/n^2$ où n correspond au premier nombre quantique. Si le niveau fondamental ($n = 1$) correspond à -13.6 eV, le premier niveau excité ($n = 2$) correspond à $-13.6/4 = -3.4$ eV.</i>		
b. Une orbitale atomique comprend au plus 2 électrons.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input 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 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.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<i>Vrai : car cela dépend de la déformation, qui elle même dépend du module et de la contrainte appliquée.</i>		
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.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
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 $\sigma(\varepsilon)$ dans le domaine plastique.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
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.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
h. Les atomes interstitiels dans un matériau métallique diffusent plus lentement que les atomes substitutionnels.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
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 d'un aimant avec un champ coercitif élevé.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
<i>La densité d'énergie magnétique dissipée par cycle est proportionnelle à l'aimantation à saturation multipliée par le champ coercitif. Pour la minimiser, il faut avoir un champ coercitif faible, donc un aimant doux.</i>		
j. Le titanate de Baryum peut être polarisé dans un champ électrique grâce à la formation de dipôles électriques alignés dans sa maille cristalline.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
k. Les matériaux qui présentent des liaisons ioniques sont en général plus rigides que ceux qui présentent des liaisons hydrogène ou de Van der Waals.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
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.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

Non ! Le facteur d'intensité de contrainte est proportionnel à la racine carrée de la profondeur de l'entaille, d'où un facteur $\sqrt{2}$ et pas 2.

Question 2**/ 12**

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



(221) (112)

(112) (110)

(112) (211)

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

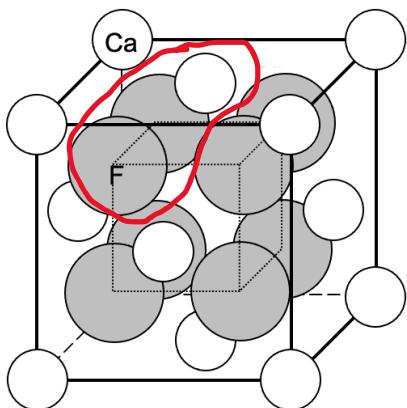
2c. Si a est le paramètre de la maille, quelle est la distance d entre les plans (hkl) montrés en grisé? (1pts)

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

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

$$2d \sin \theta = \lambda, \text{ so } 2 \frac{a}{\sqrt{6}} \sin 60^\circ = 2\sqrt{2} \text{ \AA}. \text{ Or } \sin 60^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} \text{ et donc } a = 4 \text{ \AA}$$

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) : _____ Cubique à faces centrées

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

4 _____

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

8 _____

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

4 _____

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

- | | | |
|--|--|------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Ca ₄ F | <input type="checkbox"/> Ca ₂ F | <input type="checkbox"/> CaF |
| <input checked="" type="checkbox"/> CaF ₂ | <input type="checkbox"/> CaF ₄ | |

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

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

Réponse: Tétraédriques, (et il y en a 8 par maille, donc ils sont tous occupés).

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

réponse Fluor: . . $1s^2 2s^2 2p^5$

réponse Calcium: . . $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

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

Explication : Le fluor devient F^- , c'est un anion, il capte un électron pour compléter sa couche électronique pour être comme un gaz neutre (le Néon). Le calcium devient Ca^{2+} , c'est un cation, il donne deux électrons pour revenir à la configuration de l'Argon.

Question 3

/ 5

Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) est un polymère souvent plus connu sous une de ses marques déposées, le Téflon. La formule est $(C_2F_4)_n$, 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)

sp^2 . . . 0.5pt

3b. On considère une pièce en PTFE qui 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 : Masse molaire de $C_2F_4 = (2 \times 12 + 4 \times 19) = 100$ g/mole. Donc :

$n = 250\ 000 / 100 = 2500$

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):

$$p = \frac{F}{S} = \frac{20 \text{ N}}{10 \times 10^{-6} \text{ m}^2} = 2 \text{ MPa}$$

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

$$\Omega = \frac{W}{A} = \frac{A \times h}{A \times L} = k_a p \quad \text{D'où l'on tire: } h = k_a p \times L = 10^{-13} \times (2 \times 10^6) \times 5 \times 10^3 \text{ m} \\ = 1 \text{ mm}$$

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? (1pt)

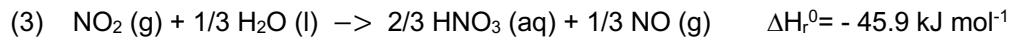
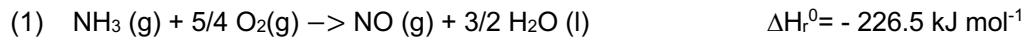
Réponse: $\mu_d = 0.05 = F_t / F_n$ donc $F_t = 0.05 F_n = 1 \text{ N}$.

Question 4

Synthèse de l'acide nitrique

/12

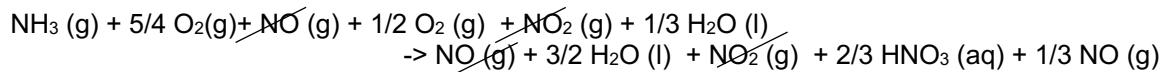
La synthèse de l'acide nitrique HNO_3 peut être faite par combustion de l'ammoniac NH_3 , selon un procédé industriel qui comprend trois réactions successives, données ci-dessous:



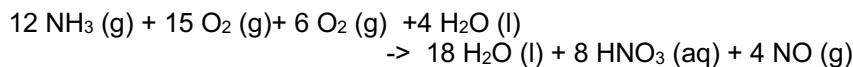
4a. Les trois réactions se passent dans le même récipient, et à la fin, les seuls produits trouvés sont HNO_3 (aq), NO (g) et H_2O (l). Ecrivez l'équation équilibrée de la réaction globale de combustion de l'acide nitrique qui donne ces trois produits, en sommant les étapes 1, 2 et 3. Faites apparaître des coefficients stoechiométriques entiers (2pts)

Calcul :

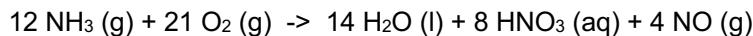
La somme des étapes 1, 2 et 3 donne:



On multiplie tout par 12 pour supprimer les fractions:



On simplifie:



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 : 0 dans H_2O : -2 , dans HNO_3 : -2 , et dans NO : -2

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

Réponse: dans NH_3 : -3 , dans HNO_3 : +5 , et dans NO : +2

- 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.

Réponse: Nombre d'électrons échangés par les atomes de O dans cette réaction:

on voit que chaque atome de O a gagné 2 électrons, il y en a 2 dans O_2 et 21 molécules de dioxygène, cela fait: $21 \times 2 \times 2 = 84$ électrons.

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

Réponse: 8 atomes de N passent de -3 à +5, et donc perdent $8 \times 8 = 64$ électrons. 4 autres atomes de N passent de -3 à +2 et perdent donc $4 \times 5 = 20$ électrons. Au total, il y a donc bien $64 + 20 = 84$ électrons cédés.

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:

L'enthalpie molaire standard de la réaction globale se calcule comme la sommes des trois enthalpies, multipliée par 12 pour respecter la stochioétrie et divisée par 8 pour avoir cette valeur pour une mole de HNO_3 formée:

$$\Delta H_r^0(\text{totale}) = 12/8 (\Delta H_r^0 (1) + \Delta H_r^0 (2) + \Delta H_r^0 (3)) = 12/8 (-226.5 - 57.3 - 45.9) = 3/4 (-329.7) = -494.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La réaction est exothermique

$$\Delta H_r^0(\text{totale}) = -494.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Exothermique ? oui
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:

$\text{NO}_2(\text{g}) : 240.4$

$\text{NO}(\text{g}) : 210.7$

$\text{O}_2(\text{g}) : 205.0$

(2pts)

Calcul :

$$\Delta S^0 = S^0(\text{NO}_2) - 1/2 S^0(\text{O}_2) - S^0(\text{NO}) = (240.4) - (205/2 + 210.7) = -72.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

L'entropie de combustion de NO est négative et cela correspond à une diminution du désordre, car il y a formation d'une mole de gaz pour une mole et demi de gaz initial.

$$\Delta S^0 = -72.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

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

Calcul :

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0 = -57.3 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot (-72.8) 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -35.6 \text{ kJ/mol}$$

Réponse : La formation de NO_2 est spontanée car $\Delta G_r^0 < 0$.

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 $\text{Ca}=1 \text{ mol.L}^{-1}$. L'électrode est une électrode de platine.

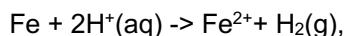
On donne: $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.45 \text{ V}$

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)

$E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)=0 \text{ V} > E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})=-0.45 \text{ V}$, donc dans le sens spontané, H^+ oxyde Fe.

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



pour Fe et H_2 , les degrés d'oxydation sont 0, pour H^+ c'est +1 et pour Fe^{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? (1pt)

$\Delta E^0 = E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0 - (-0.45 \text{ V}) = 0.45 \text{ V}$. 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. (1pt)

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

La contre électrode en Pt est le siège d'une réduction (H^+ est réduit en H_2), donc c'est la cathode

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:

On utilise la loi de Nernst: $\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$

$$\text{donc } \ln Q = (\Delta E - \Delta E^0) \cdot n \cdot F / R \cdot T = (0.45 - 0.33) \cdot 2.96485 / 8.315 / 298 = 9.35$$

donc $Q = 11457$

Comme les activités du dihydrogène et du Fe valent 1, le quotient réactif est finalement:

$$Q = [\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}^+]^2$$

$$\text{Et donc } [\text{H}^+] = \sqrt{[\text{Fe}^{2+}] / Q} = \sqrt{10^{-3} / 11457} = 2.95 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Et donc } \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 3.53$$

Réponses:

$$Q = 11457$$

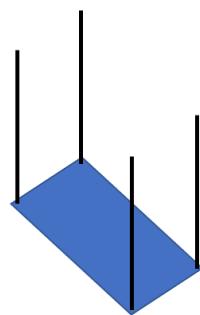
$$[\text{H}^+] = 2.95 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 3.53$$

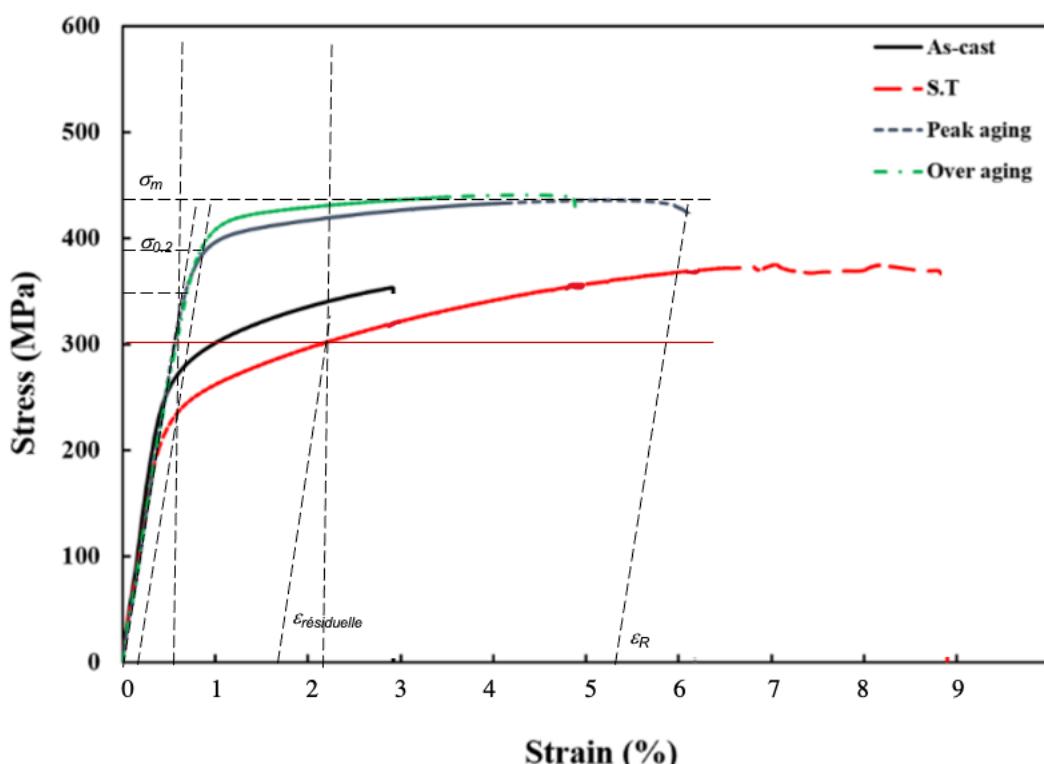
Question 6

/ 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 diamètre optimal.**



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: "As-cast", en noir correspond au matériau juste après fabrication, "ST" en rouge correspond au matériau après mise en solution, donc après un traitement thermique à 470°C pour 4h, la courbe "Peak-aging" correspond à ce même matériau mais après un étape supplémentaire de 32h à 120°C, et la courbe verte "Over-aging" correspond au même matériau mais après 48h à 120°C.



(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: le Over-aging à la limite d'élasticité la plus élevée, et le ST est le plus ductile.

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: Parce que on a affaire à un alliage comme vu pour Al-Cu, pour lequel on aura mis en solution les éléments de soluté par le "Solution treatment", ce qui baisse la limite d'élasticité mais augmente la ductilité, pratique pour le mettre en forme. Après un certain temps (à la température de aging de 120°), les précipités se reforment, et durcissent le matériau par précipitation, mais cela réduit aussi un peu la ductilité.

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*

$$E = \dots 350 \text{ MPa} / 0.5\% = 70 \text{ GPa} \quad (\text{variations autour de cela ok tant que la méthode est montrée})$$

2. La limite d'élasticité : *1pt*

$$\sigma_0.2 = \dots 390 \dots \text{ MPa}$$

3. La résistance maximum : *1pt*

$$\sigma_m = \dots 440 \dots \text{ MPa}$$

4. La ductilité : *1pt*

$$\delta_R = \dots 5.3. \dots \%$$

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)*

$$\delta_{\text{résiduelle}} = \dots 0 \dots \% \text{ pour Peak Aging et } 1.6\% \text{ pour le ST.}$$

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)*

La densité d'énergie restituée est donnée par l'aire sous le triangle donné sur la figure, $w=1/2 \cdot 300 \text{ MPa} \cdot 0.5\% = 0.75 \cdot 10^6 \text{ Pa}$. Le volume de l'échantillon est: $V=1 \cdot (0.001)^2 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$.

Finalement l'énergie restituée est $W = w \cdot V = 0.75 \text{ Joules}$, et c'est la même chose pour les 2.

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)*

La densité d'énergie dissipée dans ce cas est nulle puisque le matériau est encore dans sa zone élastique.

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: $\sigma = F/S = 1/4 \text{ mg/S} = 25 \cdot 9.81 / 1 = 245.2 \text{ MPa}$. (ou 250 aussi ok si on prend $g=10$)

Oui, on est ok, pour tous sauf pour le ST.

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: on pourrait monter jusqu'à 350MPa environ, et du coup, la section pourrait être: $S=F/\sigma = 250/350 = 0.71 \text{ mm}^2$, soit un carré de côté: 0.84 mm . L'allongement serait: $\Delta l = l \cdot \varepsilon = l \cdot \sigma/E = 350/(70 \cdot 10^3) = 0.005 \text{ m} = 5 \text{ mm}$.

- 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? (2 pts)

Calcul :

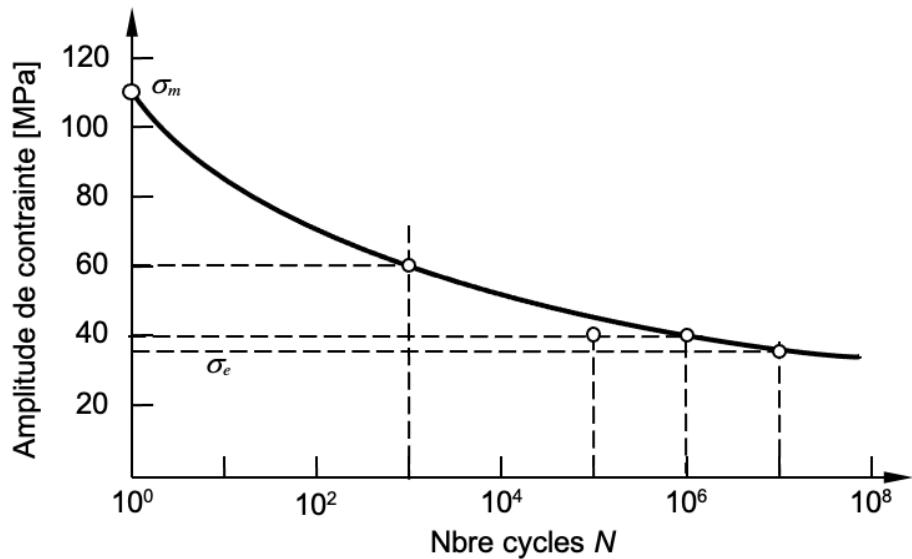
Quand la contrainte est telle que $K_1 = \sigma\sqrt{\pi l} > K_{1c}$, donc
 $\sigma > \frac{K_{1c}}{\sqrt{\pi l}} = \frac{27}{\sqrt{3.14 \cdot 500 \cdot 10^{-6}}} = 681 \text{ MPa}$

Donc oui, on est ok.

Question 7

18

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



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

$\sigma_e = 35 \text{ MPa}$, c'est-à-dire l'amplitude de contrainte pour une rupture à 10^7 cycles

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

$\sigma_m = 110 \text{ MPa}$, soit la rupture au 1^{er} cycle

- 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 : $10^5 \text{ cycles} / 10^6 \text{ cycles} = 10\%$

- 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 Minner, combien de cycles cette pièce tiendra-t-elle encore à l'amplitude de contrainte de 60 MPa ?(2pts)

Nombre de cycles à 60 MPa : $(N_c/10^3) + 10\% = 1$, soit $N_c = 900$ cycles

- 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 :

$$\sigma_a(10^6, 50 \text{ MPa}) = \sigma_a(10^6, 0 \text{ MPa}) \left(1 - \frac{50 \text{ MPa}}{110 \text{ MPa}}\right) = 40 \text{ MPa} \times 0.54 = 21.8 \text{ MPa}$$

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 bécher et préchauffée à 250°C 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.

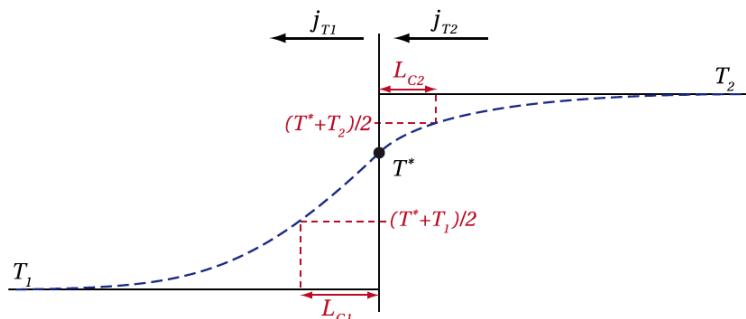
Pour cela, on propose de simplifier le problème thermique en évaluant la température d'interface T^* entre la résine initialement à 250°C et le moule à 25°C , qui viennent d'être mis en contact, en prenant l'hypothèse que les flux thermiques sont égaux, pour les 2 cas.

On vous donne :

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

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

- 8 a.** 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 pts)



- 8 b.** Ecrivez 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)

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

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 :

$$e_{\text{résine}} = 15.4 \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-0.5}$$

$$e_{\text{acier}} = 340 \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-0.5}$$

donc: $T^* = 35^\circ\text{C}$ (ou 34.7°C)

Conclusion : La température d'interface est basse, et donc la résine ne sera pas à 100°C très longtemps près de la surface du moule, elle sera tout de suite refroidie et la couche près du moule ne pourra pas polymériser.

8 c. 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:

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

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

$$e_{alu} = 741 \text{ Jm}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-0.5}$$

$$e_{mousse} = 1.5 \text{ Jm}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-0.5}$$

On voit qu'avec l'alu, ca sera encore pire qu'avec l'acier (Température d'interface de 30°C!). En revanche, avec le moule en mousse poreuse, comme l'effusivité est basse, on aura une température d'interface de 230°C! Donc la résine pourra refroidir plus doucement, comme demandé.

8.d. 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)

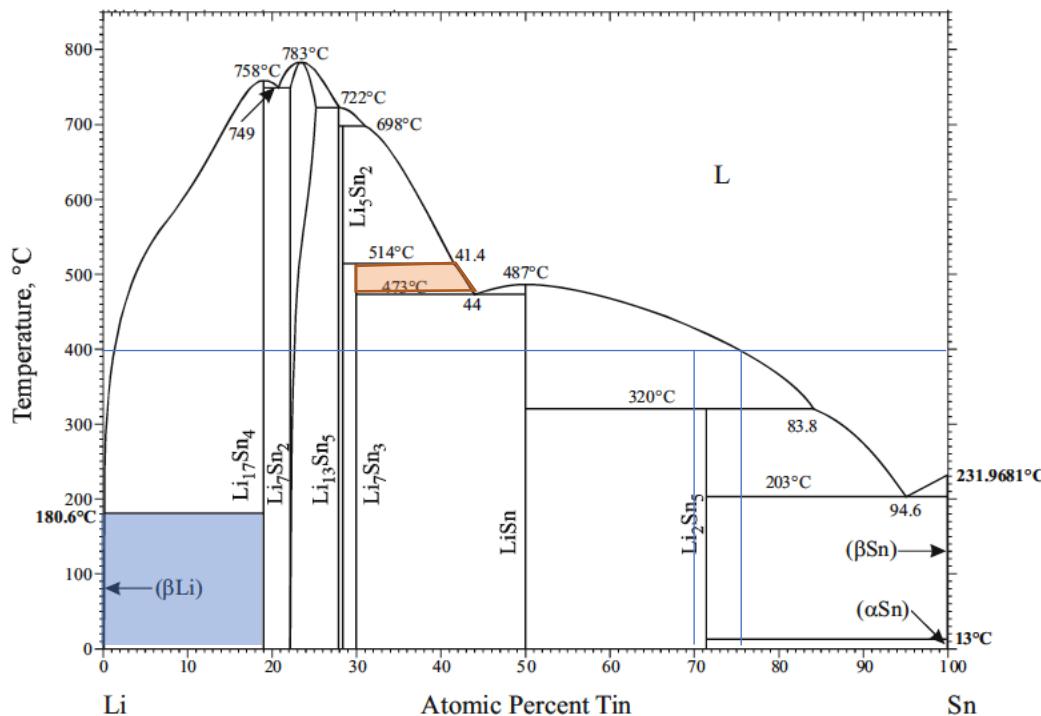
Réponse:

On sait que à cette position, $L_{c2} = \sqrt{\alpha t}$,

et $\alpha = k/\rho c_p = 0.17/1165/1.2 = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, donc $L_{c2} = \sqrt{0.00012 \cdot 1} = 0.011 \text{ m}$, donc à 1.1 cm, on aura la température de 142.5 après une seconde...donc on pourrait s'en sortir en retirant la surface externe de la pièce, ou en chauffant un peu le moule...ou en mettant un petit isolant supplémentaire dans le moule.

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. (3pts)

Volume maille: $V=a^3=(3.5 \cdot 10^{-10})^3 \text{ m}^3=42.875 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$. Il y a 2 atomes par maille, donc:

Masse volumique: $\rho=2 \text{ m}_{\text{at}}/V=2 \text{ M}_{\text{Li}}/\text{Na}/V=2 \cdot 6.94 \text{ g/mol} / 6.022 \cdot 10^{23} / 42.875 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3=537 \text{ kg/m}^3$

La valeur dans la table est: 0.534 donc 534 kg/m³, c'est proche mais différent car la valeur de la table tient compte dans la présence dans la nature de différents isotopes du Lithium et fait la moyenne des valeurs de densité des différents isotopes.

- 9b. Hachurez les zones biphasées (Liquide - Li_7Sn_3) et ($\text{Li} - \text{Li}_{17}\text{Sn}_4$). (2 pts)

- 9c. En regardant le diagramme de phase, déterminez quelle est la nature des invariantes suivants. Mettez une croix dans la bonne case (2 pts)

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

Tournez la page

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)

$$C_{Sn} = \frac{m_{Sn}}{m_{Sn} + m_{Li}} = \frac{N_{Sn}M_{Sn}}{N_{Sn}M_{Sn} + N_{Li}M_{Li}} = \frac{X_{Sn}M_{Sn}}{X_{Sn}M_{Sn} + (1 - X_{Sn})M_{Li}}$$

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

$$C_{Sn} = \frac{0.5 \times 118.71}{0.5 \times 118.71 + 0.5 \times 6.94} = \frac{59.355}{62.825} = 94.4\% \text{ pds}$$

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 : On utilise la règle des leviers

$X_l = (\chi_s - \chi_0) / (\chi_s - \chi_{liq})$ mais on ne connaît pas χ_{liq} , et χ_s qu'il faut trouver sur le diagramme.

On identifie, sur la droite à 400°C: $\chi_{liq} = 0.76$, and $\chi_s = 0.5$

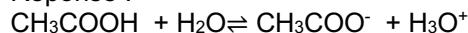
$X_l = (0.5 - 0.7) / (0.5 - 0.76) = 0.77$, donc 77% de liquide. (autres réponses acceptées si un peu différentes mais cohérentes avec la lecture sur le graphique).

Question 10**18**

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 éthanoïque), 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 :



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

C'est un acide faible.

Pour trouver le pH, on voit que la solution est concentrée, $[\text{HA}]_0 > 100 K_a$ car $0.1 > 1.8 \cdot 10^{-3}$, donc on peut utiliser la formule simplifiée:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_a - \log[\text{HA}]_0) = \frac{1}{2} (4.75 - \log(0.1)) = 2.875$$

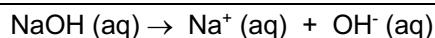
pH= 2.875

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:

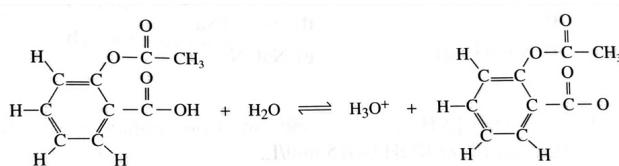
Dans ce cas, l'autoprotolyse de l'eau va contribuer à la concentration totale en H_3O^+ et ne peut être négligée. Soit $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$, on sait par le formulaire que $x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2} = \frac{-1.8 \cdot 10^{-5} + \sqrt{3.24 \cdot 10^{-10} + 4 \cdot 1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-7}}}{2} = 9.9 \cdot 10^{-8}$, donc $\text{pH} = -\log (9.9 \cdot 10^{-8}) = 7$.

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



C'est une base forte, si $\text{pH} = 11$, alors $\text{pOH} = 14 - 11 = 3$. Donc $C_{\text{NaOH}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

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:

Si on néglige l'autoprotolyse de l'eau, alors, $\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_a - \log[\text{HA}]_0)$

Il faut connaitre la concentration initiale en aspirine, en mol.L⁻¹. Il faut donc connaitre la masse molaire de HA, on compte: 9 atomes de C, 8 de H et 4 de O, donc M=9*12+8+4*16=180 g/mol. Donc dans 1 g, on a 1/180 moles= 0.005555. Donc la concentration en mol.L⁻¹ est C= 1/180*1/0.3=0.01852 mol.L⁻¹.

On trouve alors: $pK_a=2$ $pH+\log C=3.5$, donc $K_a=3.1 \cdot 10^{-4}$.

Il faut ensuite vérifier que l'hypothèse est OK: $[HA] > 100K_a, 0.0225 > ?0.31$? Non, donc on ne peut négliger l'autoprotolyse de l'eau. Alors,

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{c_a - x}$$

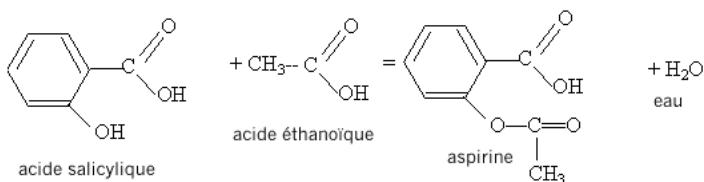
Et du coup, on peut trouver $K_a = (10^{-2.62})^2 / (0.01852 - 10^{-2.62}) = 3.57 \cdot 10^{-4}$. OK de faire cela directement sans se poser la question initiale de négliger l'autoprotolyse de l'eau!

$$K_a = 3.57 \cdot 10^{-4}.$$

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: on a la réaction suivante, qui forme aussi de l'eau:



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).