

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 11 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. La variation d'énergie interne lors d'une réaction chimique, ΔU est la quantité de chaleur formée ou absorbée à volume constant.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
b. Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène varient comme $-13.6eV/n^2$, la différence d'énergie entre le niveau fondamental, $n=1$ et le niveau excité $n=2$ est de 3.4 eV.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
c. Pour une liaison atomique modélisée par un potentiel de Lenard Jones, la valeur de la distance interatomique d'équilibre correspond à l'énergie potentielle la plus basse.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
d. Un matériau ayant un coefficient de Poisson nul ne change pas de volume lorsqu'il est soumis à une traction uniaxiale dans le régime élastique.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
<p><i>Faux, la section du matériau ne change pas lorsque $\nu = 0$, mais le volume change avec la déformation selon l'axe de traction.</i></p>		
e. Il faut plus d'énergie pour fondre 1 kg d'aluminium que pour préparer 1 kg d'aluminium à partir de l'électrolyse de l'alumine. <i>Non, la chaleur spécifique + chaleur latente pour fondre l'aluminium est beaucoup plus faible que l'énergie de dissociation de l'alumine (voir exercice de la série 1)</i>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
f. Dans le domaine élastique, la densité d'énergie de déformation pour un essai de traction uniaxiale est donnée par l'aire sous la courbe $\sigma(\varepsilon)$, et cette énergie est restituée lorsqu'on revient à une contrainte nulle.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
g. Une dislocation-coin a un vecteur de Burgers perpendiculaire à la ligne de dislocation.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
h. Les métaux ont tendance à être des éléments électropositifs, formant des anions. <i>Faux : Les métaux sont électropositifs, c'est à dire ils donnent plutôt leurs électrons formant des cations.</i>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
i. Les aimants durs se distinguent des aimants doux par leur aimantation résiduelle beaucoup plus élevée.	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
<p><i>Non, ils se distinguent par le champ coercitif, c'est-à-dire le champ magnétique nécessaire pour changer leur aimantation..</i></p>		
j. La polarisation électrique d'un matériau est définie comme la densité de dipôles électriques, dont l'unité est donc As/m^2 .	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
k. Les matériaux polymères sont en général moins rigides que les métaux, qui sont en général moins rigides que les céramiques.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
l. Un matériau soumis à une contrainte uniaxiale σ_0 et qui comporte une fissure de longueur l transverse à la direction de chargement, cassera spontanément si le produit de la contrainte par la racine carrée de π fois la longueur de fissure est plus grand que la ténacité du matériau.	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Question 2 Le silicium**/ 10**

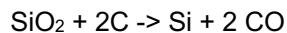
Le silicium est l'élément n°14 de la table périodique des éléments.

2a. Quelle est sa configuration électronique? (0.5pt)

Configuration électronique du silicium:

..... 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p²

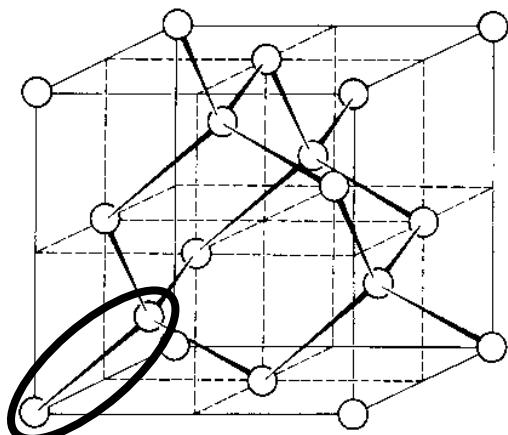
2b. Le silicium est obtenu de manière industrielle à partir de la silice, SiO₂, selon la réaction suivante à 2000°C en présence de carbone:



De quel type de réaction s'agit-il? Pourquoi (indiquez les états d'oxydation si besoin) (1pt)

Il s'agit d'une réduction de l'oxyde, qui passe d'un état +IV à un état d'oxydation 0.

2c. La structure du silicium, analogue à celle du diamant, est donnée ci-dessous :



Quelle est sa structure (cochez la bonne réponse) (1pt):

Cubique

Cubique centré

Cubique à faces centrées

Quel est le motif? Entourez le motif sur le dessin et donnez les coordonnées des atomes du motif ci-dessous. (1pt):

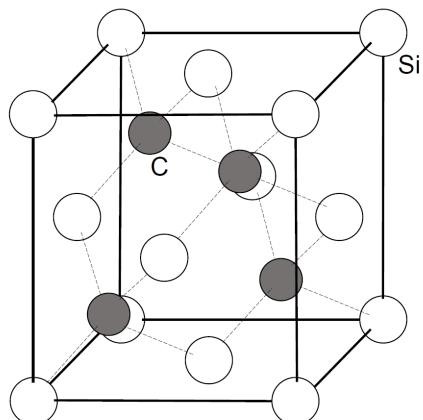
Le motif est constitué de 2 atomes, un en (0,0,0), l'autre en (1/4, 1/4, 1/4)

2d. Sachant que la masse molaire du silicium est de 28 g/mole, que le paramètre de maille (arrondi) vaut a = 0.54 nm, calculez la masse volumique du silicium (en g/cm³) : (1pt)

Massé volumique: Il y a 8 atomes par maille : 1 sur les coins (8 avec un facteur 1/8), 3 sur les faces (6 avec un facteur 1/2) et 4 au centre. La masse volumique vaut donc :

$$\rho = \frac{28 \text{ g/mole}}{6 \times 10^{23} \text{ atomes/mole}} \times 8 \text{ atomes} \times \frac{1}{0.16 \times 10^{-21} \text{ cm}^3} \approx 2.24 \text{ g/cm}^3 \text{ ou } 2.37 \text{ si calcul pas simplifié.}$$

2e. Le silicium peut aussi réagir à haute température avec le carbone pour former du carbure de silicium, un matériau presque aussi dur que le diamant, qui est utilisé comme abrasif dans les papiers de polissage. La structure est donnée ci-dessous:



Quelle est la différence avec le Silicium pur? (0.5 pt)

Même structure mais les 4 atomes de Si à l'intérieur sont remplacés par des atomes de C

Quelle est la formule du carbure de silicium? (1 pt)

SiC

4 C au centre de la maille et (8 Si aux sommets $\times 1/8$ + 6 Si sur les faces $\times 1/2$ = 4 Si)

Quel est l'état d'hybridation des atomes C et Si? (1 pt)

sp³

2f. On prend maintenant un disque de silicium que l'on place dans un four, dans lequel du Bore est présent, qui va diffuser dans le silicium (utile pour la fabrication des semi-conducteurs). On connaît le coefficient de diffusion du bore dans le silicium dans ces conditions là: $D = 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$. Quel temps estimez-vous que l'on doit laisser le disque dans le four pour diffuser le Bore sur une profondeur de $1 \mu\text{m}$? (1pt)

Calcul du temps de diffusion :

La couche de diffusion étant donnée par \sqrt{Dt} , le temps nécessaire pour diffuser sur une profondeur $L = 1 \mu\text{m}$ est donné par :

$$t = \frac{L^2}{D} = \frac{1 \times 10^{-12}}{1 \times 10^{-16}} = 10^4 \text{ s} = 2.7 \text{ heures}$$

2g. Connaissant les masses molaires du silicium (28 g/mole) et du bore (11 g/mole), quelle est la composition atomique de bore dans le silicium correspondant à une composition en poids de 1.1×10^{-4} ? Etablir la relation générale, avant de simplifier pour l'application numérique. (2pts)

Calcul de la composition atomique :

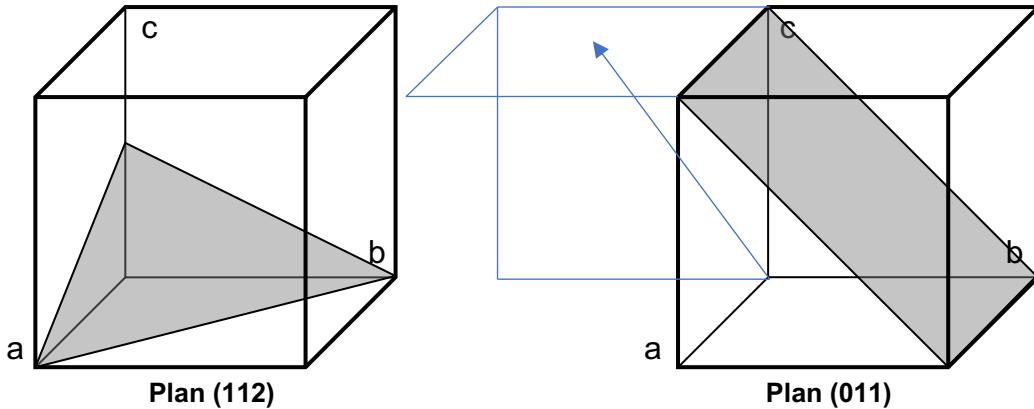
Générale : $X_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} = \frac{m_B/M_B}{m_A/M_A + m_B/M_B} = \frac{C_B/M_B}{C_A/M_A + C_B/M_B}$ ($N_{A,B}$: nbre moles, $m_{A,B}$: masses, $M_{A,B}$: masses molaires, $C_{A,B}$: compositions poids, $X_{A,B}$: compositions molaires)

Application : C_B étant très petit (et $C_A \approx 1$), on a : $X_B \approx \frac{C_B}{M_B} \times M_A = \frac{1.1 \times 10^{-4}}{11} \times 28 = 2.8 \times 10^{-4} = 0.028\%$ molaire

calcul complet: $X_B = \frac{(1.1 \times 10^{-4})/11}{(1-1.1 \times 10^{-4})/28 + (1.1 \times 10^{-4})/11} = 0.0002799 = 0.02799\% \text{ molaire}$ (ou atomique, c'est identique)

Question 3**/ 5**

3a. Dans la structure cubique simple, dessinez le plan (112) et le plan (011).



3b. Dessinez sur la structure cubique de droite ci-dessus, la droite de direction $[1\bar{1}2]$ (1pt)

3c. Sachant que le paramètre de maille vaut 2\AA et que l'on observe qu'un faisceau de rayons X de longueur d'onde inconnue λ diffracte sur les plans de la famille $\{011\}$ sous un angle $\theta = 22$ deg., que vaut cette longueur d'onde λ ? (2 pt)

Calcul:

On écrit la loi de Bragg, en supposant que $n=1$, donc $2d \sin \theta = \lambda$, et d est donné par $d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} = \frac{a}{\sqrt{2}}$, donc

$$\lambda = 2 \frac{a}{\sqrt{2}} \sin 22^\circ = 1.06 \text{\AA}.$$

Question 4**Chimie dans l'espace****/12**

4a. Dans les véhicules spatiaux habités et la station orbitale, se pose le problème de l'évacuation du gaz carbonique CO_2 exhalé par l'équipage. Une des solutions utilisée notamment par la NASA est d'utiliser des cartouches contenant de l'hydroxyde de lithium LiOH (s) qui réagit avec CO_2 pour former du carbonate de lithium Li_2CO_3 (s) et de l'eau H_2O (l).

Un membre d'équipage exhale typiquement 12'000 L d'air par jour à $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 35^\circ\text{C}$, dans lequel la pression partielle en CO_2 s'élève à $P(\text{CO}_2) = 0.04$ par atm. En considérant la réaction comme totale et tous les gaz comme parfaits, on voudrait calculer quelle masse de LiOH serait nécessaire à l'absorption du dioxyde de carbone produit par une personne de l'équipage pendant 10 jours ?

(i) Pour cela, calculez d'abord le nombre de moles de CO_2 produites par la personne, en prenant l'hypothèse que la loi des gaz parfaits s'applique, avec la pression partielle de gaz carbonique: (1pt)

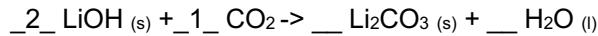
Solution:

$$PV=nRT$$

donc $n(\text{CO}_2) = PV/RT = 0.04 \text{ atm}^{-1} \times 12000 \text{ L} \times 10 \text{ jours} / (0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 308.15 \text{ K}) = 190 \text{ moles de gaz.}$

$$n=190$$

(ii) Ecrivez ensuite l'équation chimique équilibrée, avec la stoéchiométrie correcte: (1pt)



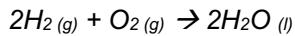
(iii) Calculez ensuite combien de moles de LiOH faut-il pour réagir avec une mole de CO₂ ainsi que la masse molaire de LiOH pour calculer la masse nécessaire. (1pt)

Solution: Il faut 2 moles de LiOH pour réagir avec une mole de gaz, et donc il faudra 380 moles de LiOH. La masse molaire de LiOH est M= 7+16+1=24 g/mole. Il faudra donc prendre 380x24= 9120 g, soit 9.120 kg de LiOH par personne.

Mass de LiOH: 9.12 kg

4b. Dans les stations spatiales, une façon de produire de l'électricité est par l'utilisation de piles à hydrogène. Le principe de base est la réaction de formation de l'eau à partir de di-hydrogène et d'oxygène gazeux.

(i) Equilibrez l'équation : $\text{H}_2 \text{ (g)} + \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{ H}_2\text{O (l)}$ (1pt)



(ii) Calculer l'enthalpie molaire standard de cette réaction, pour la formation d'une mole de H₂O. On donne ΔH_f^0 (H₂O, l) = -285.6 kJ/mol à 298K (1pt)

Calcul :

$\Delta rH^0_{298K} = \Delta fH^0_{298K} (\text{H}_2\text{O, l})$ car l'enthalpie standard de formation d'hydrogène et d'oxygène respectivement est nulle (corps simple).

(iii) Calculer l'entropie libre molaire standard de la réaction, puis l'enthalpie libre molaire standard de réaction pour la formation de l'eau selon cette réaction. On donne: (2pt)

$$S^0_{298K} (\text{H}_2, \text{g}) = 130.5 \text{ J/molK}$$

$$S^0_{298K} (\text{O}_2, \text{g}) = 205 \text{ J/molK}$$

$$S^0_{298K} (\text{H}_2\text{O, l}) = 69.9 \text{ J/molK}$$

Calculs :

$$\Delta rS^0_{298K} = S^0_{298K} (\text{H}_2\text{O, l}) - S^0_{298K} (\text{H}_2, \text{g}) - S^0_{298K} (\text{O}_2, \text{g}) = 69.9 - 130.5 - \frac{1}{2} \times 205 = -163.1 \text{ J/molK}$$

$$\Delta rH^0_{298K} = \Delta fH^0_{298K} (\text{H}_2\text{O, l}) = -285.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta rG^0_{298K} = \Delta rH^0_{298K} (\text{H}_2\text{O, l}) - T\Delta rS^0_{298K} (\text{H}_2\text{O, l}) = -285.6 + 298 \times 163.1 \cdot 10^{-3} = -237 \text{ kJ/mol}$$

Tout cela est pour la formation d'une mole de H₂O

Résultat :

$$\Delta rG^0_{298K} = -237 \text{ kJ/mol de H}_2\text{O}$$

(iv) Est-ce que la formation de l'eau est spontanée ou pas? (0.5pt)

Réponse

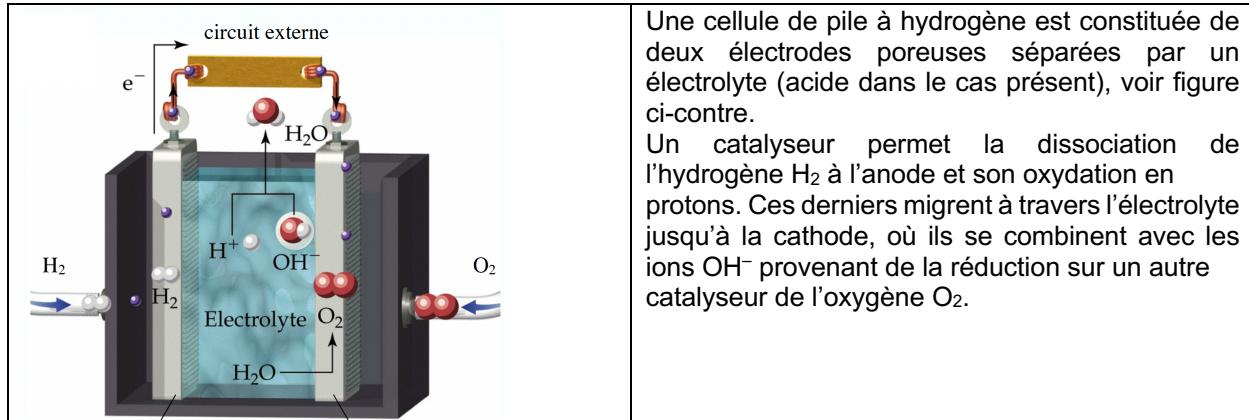
La formation de l'eau est spontanée ($\Delta G < 0$)

(v). Interpréter le signe de l'entropie et expliquer pourquoi (0.5pt)

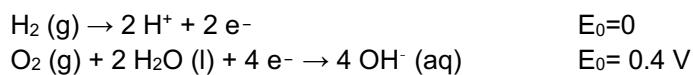
Réponse

Il y a diminution de l'entropie car les réactifs étant à l'état gazeux et les produits à l'état liquide, le désordre diminue pour la réaction.

4c. Il s'agit bien sûr aussi en fait d'une réaction d'oxydo-réduction, que l'on va analyser.



(i) Selon les textes ci-dessus (et le formulaire) écrivez les deux demi-réactions d'oxydo-réduction: (2pt)



Quel est le degré d'oxydation de l'oxygène O dans O_2 , dans H_2O , et de l'hydrogène dans H_2 et H^+ ? (1pt)

Réponse: dans O_2 : 0 dans H_2O : -II , dans H_2 : 0 , et dans H^+ : +I

(ii) Quelle est la Force électromotrice de cette pile, dans les conditions standard? (1pt)

$$\Delta E_0 = E_0(O_2/OH^-) - E_0(H^+/H_2) = + 0.40 \text{ V} - 0 \text{ V} = + 0.40 \text{ V}$$

Question 5 Réactions d'oxydo-réduction

/6

5a. Voici une photo de coque de bateau en acier, sur lequel on voit des pastilles de zinc fixées dessus. Pourquoi est ce que l'on fait cela? Cochez la bonne case. (1pt)

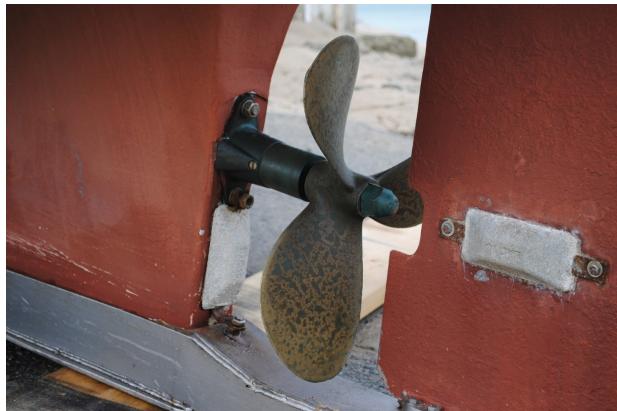


Photo deal marine

Le zinc est une anode sacrificielle qui va donc se consommer et protéger la coque en acier de la corrosion.

Le zinc est une cathode sacrificielle qui va donc se consommer et protéger la coque en acier de la corrosion.

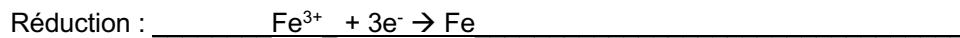
Le zinc est là pour rester et va permettre de faire une réaction chimique avec l'acier en dessous qui le protège de la corrosion.

Le zinc est là pour aider le bateau à se propulser et n'est pas relié à des problèmes de corrosion.

(i) Évaluez à l'aide des potentiels standards quel métal est oxydé et quel métal est réduit et écrivez les demi-réactions, en considérant que le fer présent dans l'eau est l'ion Fe^{3+} , ainsi que la f.e.m. de la pile formée, dans les conditions standard: (2pt)

$$E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0.036 \text{ V} \quad E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$$

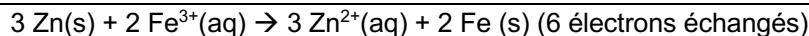
E^0 du fer est plus positif que E^0 du Zinc, donc le fer est réduit et le zinc est oxydé



$$\Delta E_0 = E_{0\text{cathode}} - E_{0\text{anode}} = -0.036 + 0.76 = 0.724 \text{ V}$$

5b. Après un naufrage sur une île déserte, et afin de recharger votre téléphone ou au moins allumer une petite ampoule, vous proposez de faire une pile, en récupérant du Zn et du Fe sur le bateau, et vous préparez aussi des solutions des ions correspondants dans des récipients, ainsi qu'un pont salin qui contient des ions Na^+ et Cl^- (eau de mer), fait dans un vieux tube bouché à chaque extrémité par des tissus compactés.

(i) Ecrivez l'équation d'oxydo-réduction de cette pile (en faisant attention à l'équilibrer): (1pt)



(ii) On a malheureusement pas réussi à atteindre les conditions standards de 1M pour la composition des solutions des ions, et on a $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2} \text{ M}$, et $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-1} \text{ M}$. Quelle force électro-motrice peut on avoir dans ces conditions, est-ce ok pour avoir un peu de courant pour allumer une petite ampoule? (2pts)

Calcul:

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

$$Q = [\text{Zn}^{2+}]^3 / [\text{Fe}^{3+}]^2 = 10^{-3} / 10^{-4} = 10$$

$$\text{Donc } \Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q = 0.724 - \frac{8.315 \times 298}{6 \times 96485} \ln 10 = 0.724 - 0.009 = 0.714$$

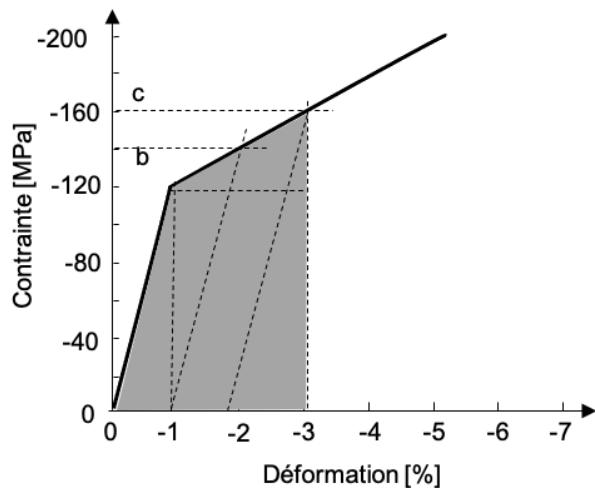
C'est tout bon, on devrait arriver à produire de l'électricité, mais peut être pas pour charger le téléphone (normalement 5V...)...

Question 6

/ 11

Un cube de côté $a=1\text{cm}$ est lancé d'une hauteur h (on supposera $h \gg a$), sur une surface plane extrêmement dure (on négligera donc la déformation de celle-ci), avec une face carrée exactement parallèle à celle-ci, sur laquelle il rebondit partiellement et est capturé. Une fois immobilisé, le cube est devenu parallépipédique, avec un côté de longueur a' plus petite qui correspond à une déformation de -1%.

Le matériau de ce cube est supposé avoir un comportement idéal élastique-plastique dont la courbe de compression (contrainte et déformation ont un signe "-") pour indiquer que l'on considère un comportement en compression) est représentée ci-contre.



6a. En vous aidant de la courbe, quel est le module d'Young en compression du matériau, et son coefficient d'écrouissage? (1 pt)

$E = 12 \text{ [GPa]}$

$n = 2 \text{ [GPa]}$

Calculs :

Module: $E = -120 \text{ MPa} / -0.01 = 12000 \text{ MPa} = 12 \text{ GPa}$.

écrouissage $n = (-160 - (-120)) / (-3 - (-1)) * 100 = 40 / 0.002 = 2000 \text{ MPa} = 2 \text{ GPa}$.

6b. Quelle est la contrainte maximale σ_{\max} subie par la barre durant le choc sur la surface (justifiez **graphiquement** votre réponse par une construction précise à la règle) ? (1 pt)

$\sigma_{\max} = -140 \text{ [MPa]}$

6c. La section carrée de la barre après le choc est-elle changée? (1 pt)

Oui

Non

Pourquoi?

Après le choc, il subsiste seulement la déformation plastique, qui a lieu à volume constant. Et comme un des cotés a changé de longueur $a' < a$, la section a augmenté.

6d. En lâchant un nouveau cube dans les mêmes conditions mais d'une autre hauteur h' , on a déduit que la contrainte maximum subie par le cube lors du choc était de -160 MPa. Quelle est alors la densité d'énergie de déformation subie par le cube pendant le choc (justifiez également graphiquement vos calculs)? (3 pts)

$w = 3.4 \cdot 10^6 \text{ [J/m}^3]$

Calculs : Pendant le choc avec $\sigma = -160 \text{ MPa}$, la densité d'énergie est représentée en gris sur la figure. Soit :

$$w = S_{\text{triangle}} + S_{\text{trapèze}} = \frac{-1.2 \cdot 10^8 \times (-0.01)}{2} + \frac{(-1.2) + (-1.6)}{2} \cdot 10^8 \times (-0.02) = 3.4 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$$

6e. Quelle serait alors l'énergie restituée par le cube, lorsqu'il rebondit? Faites un calcul et non une construction graphique (mais vous pouvez vérifier par le graphique) (2pts)

$$E_{el} = 1.04 \quad [J]$$

Calculs : Après le choc avec $\sigma = -160 \text{ MPa}$, la densité d'énergie est représentée par le triangle sous le retour élastique. Comme le module d'Young est 12 GPa , la pente de la droite de retour élastique est de $120 \text{ MPa par \% de déformation}$, donc pour 160 MPa on a 1.3% de retour élastique. Soit :
 $w = S_{triangle} = 1/2 (-1.3 \cdot 10^{-2}) (-160 \text{ MPa}) = 1.04 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$
et donc $E_{el} = 1.04 \cdot 10^6 \text{ V}$, avec $V = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$ donc $E = 1.04 \text{ Joules}$

6f. En lâchant, toujours dans les mêmes conditions, un nouveau cube d'une hauteur h'' , on en déduit que la densité d'énergie de déformation au moment du choc (contrainte maximum) est de 5.1 MJ/m^3 . Sachant que la masse spécifique du matériau vaut 10^4 kg/m^3 , de quelle hauteur a-t-on lâché la barre (on considère la densité d'énergie potentielle $E = \rho g h''$, et on négligera les frottements de l'air ainsi que les dissipations thermiques lors du choc) ?

$$h'' = 52 \text{ [m]}$$

(3 pts)

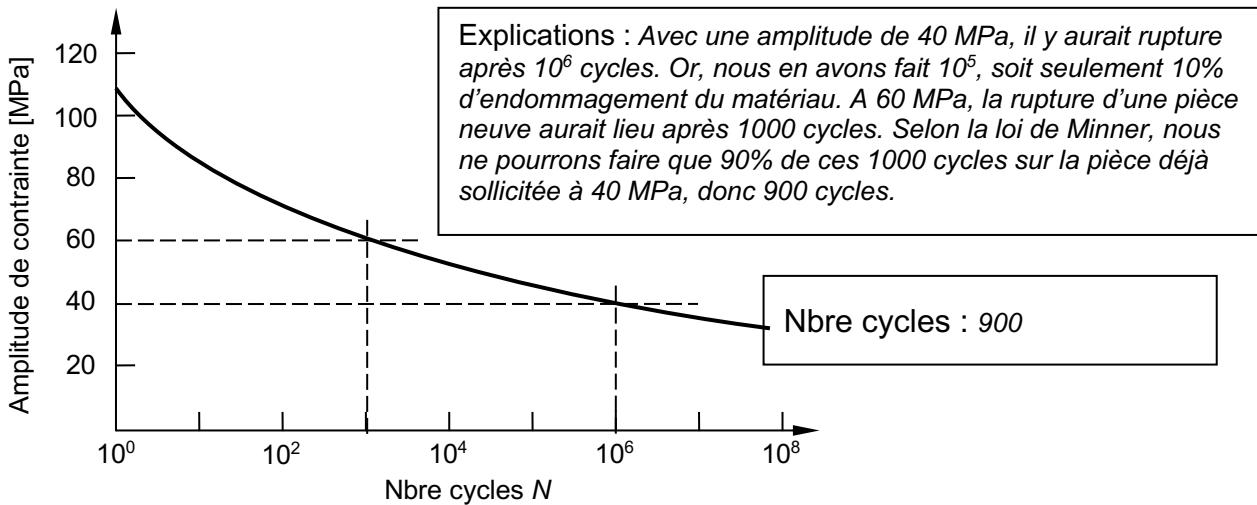
Calculs : Si toute l'énergie potentielle gravifique est transformée en énergie de déformation, nous avons :

$$wV = mgh'' = \rho Vgh'' \text{ D'où: } h'' = \frac{w}{\rho g} = \frac{5.1 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3}{10^4 \text{ kg/m}^3 \times 9.81 \text{ m/s}^2} = 52 \text{ m}$$

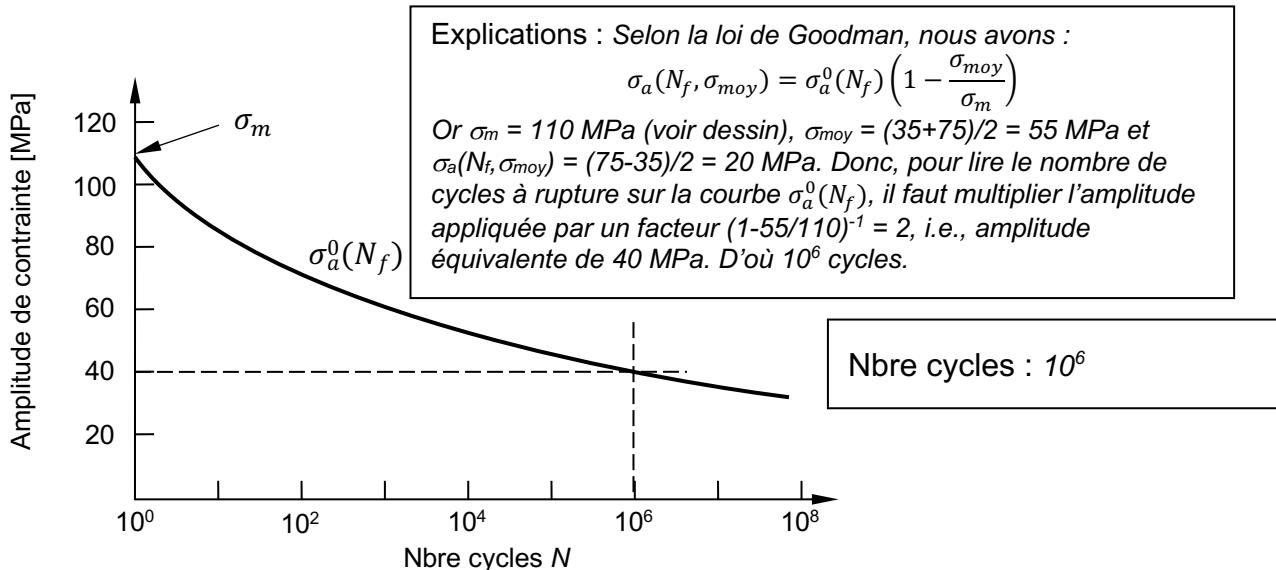
Question 7**/ 6**

On considère un matériau dont la courbe de fatigue, mesurée avec une contrainte moyenne nulle, est représentée ci-dessous.

- 7a.** Une pièce de ce matériau est sollicitée en fatigue pendant 10^5 cycles avec une amplitude de contrainte de 40 MPa et une valeur moyenne nulle. On augmente ensuite l'amplitude de la contrainte à 60 MPa. Combien de cycles tiendra-t-elle encore? (Justifiez graphiquement et par un raisonnement votre réponse). (3 pts)



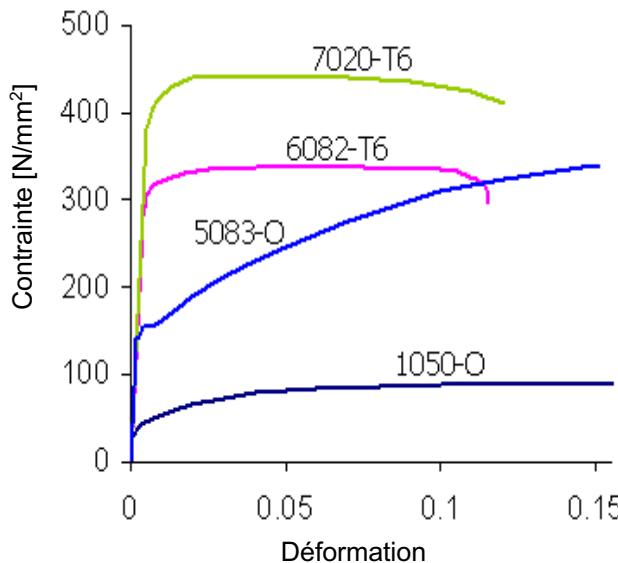
- 7b.** On prend une nouvelle pièce sur laquelle on fait un test de fatigue avec une contrainte minimale de 35 MPa et une contrainte maximale de 75 MPa. Combien de cycles pourra-t-on faire? (Justifiez graphiquement et par un raisonnement votre réponse). (3 pts)



Question 8

/ 9

Vous avez à choix plusieurs alliages d'aluminium dont les courbes de traction sont données ci-dessous : Al presque pur (#1050), Al-Mg (#5083), Al-Mg-Si (#6082) et Al-Zn (et Mg, Zr..) (#7020). (2.5pts)



8a. Lequel choisissez-vous pour avoir:

1. la plus grande limite d'élasticité?
..... 7020.....
2. la plus grande ductilité?
..... 1050.....
3. le plus grand écrouissage?
..... 5083.....
4. Le module d'élasticité change-t-il appréciablement entre ces alliages?

oui non

5. Pourquoi ces alliages sont-ils différents?
..... Parce qu'ils ont des éléments d'alliage différents, et des microstructures différentes qui empêchent plus ou moins les dislocations de bouger.

8b. On considère maintenant un pion cylindrique en alliage 7020, (masse volumique $\rho=2.7\text{g/cm}^3$) avec une section de 10 mm^2 , qui est appuyé contre une surface de frottement avec une pression de 8 MPa. Le frottement entre le pion et la surface est lubrifié. Après 10'000 m de distance de frottement, on constate que le pion a perdu 0.64 g. Quel est le coefficient d'Archard de ce test de tribologie ?

Coefficient d'Archard :

2.96 10^{-7} MPa^{-1}

(2.5 pts)

Calculs :

La loi d'usure nous dit que :

$$\Omega = \frac{W}{A} = \frac{m/\rho}{AL} = k_A P$$

Donc :

$$k_A = \frac{1}{P} \frac{m/\rho}{AL} = \frac{1}{8 \text{ MPa}} \frac{64 \cdot 10^{-2} \text{ g}}{2.7 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 0.1 \text{ cm}^2 \times 10^6 \text{ cm}} = 2.96 \text{ } 10^{-7} \text{ MPa}^{-1}$$

8c. On a aussi pu faire des mesures de dureté Vickers sur ces alliages, mais les valeurs ont été mélangées. On trouve, en unités (Hv, Vickers): 95, 20, 87 et 127. En vous aidant des courbes de traction ci-dessus, pouvez-vous réattribuer les valeurs aux bons alliages? (2pts)

Hv(7020-T6)= 127

Hv(5083-O)=87

Hv(6082-T6)= 95

Hv(1050-O)=20

L'une des valeurs peut poser problème, laquelle et pourquoi à votre avis? Le 5083 a une valeur élevée, mais c'est parce que le matériau a un fort écrouissage.

8d. Et pour finir, on donne la ténacité de l'alliage 7020-T6, qui est de $27.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, alors que celle de l'alliage 6082 T6 est de $17 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. On considère deux barreaux de ces alliages respectifs, qui sont soumis à une contrainte de 100 MPa . Une analyse de ces barreaux a révélé des fissures transverses de profondeur $\ell = 500 \text{ }\mu\text{m}$. Est ce que l'on risque de casser ces barreaux sous la contrainte? (2pts)

Calculs :

Le facteur d'intensité de contrainte, K_1 , est donné par : $K_1 = \sigma\sqrt{\pi\ell} = 100 \text{ MPa}\sqrt{3.14 \times 500 \cdot 10^{-6} \text{ m}} = 3.96 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Cette valeur est plus petite que la ténacité, K_{1c} de ces deux matériaux, donc on ne risque pas de casser sous cette contrainte.

Réponse :non pour les deux.

Question 9**/ 10**

On dépose un film mince d'un vernis protecteur polymère (appelé résine), d'épaisseur 1mm, sur un substrat métallique, épais, en acier. Pour cela, on chauffe la pièce d'acier à 70°C, on coule la résine polymère et on la laisse réticuler à 70°C, puis on sort le tout du four, et on laisse refroidir. On connaît les coefficients de dilatation thermique de la résine, et de l'acier, que l'on va supposer constants avec la température, $\alpha_{résine} = 30 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{acier} = 10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. On connaît aussi les modules d'Young de la résine ($E_{résine} = 2 \text{ GPa}$), et de l'acier ($E_{acier} = 210 \text{ GPa}$), supposés constants aussi. On suppose que le comportement mécanique de l'acier n'est pas affecté par la présence du film de résine et qu'à 70°C, le système est libre de toute contrainte.

9a. Calculez la déformation élastique dans la résine, quand la pièce est passée de 70 à 20°C. Est ce que la couche de résine est en compression ou en traction? (3pts)

Calcul de la déformation élastique :

L'expansion thermique du substrat Acier vaut : $\epsilon_{acier}^{th} = \alpha_{acier} \Delta T = 10 \cdot 10^{-6} (20 - 70) = -500 \cdot 10^{-6} = -5 \cdot 10^{-4}$

L'expansion thermique libre du film de résine vaut

$$\epsilon_{résine}^{th} = \alpha_{résine} \Delta T = 30 \cdot 10^{-6} (20 - 70) = -1500 \cdot 10^{-6} = -1.5 \cdot 10^{-3}$$

Le film devant suivre la déformation du substrat, on a : $\epsilon_{acier}^{th} = \epsilon_{résine}^{th} + \epsilon_{résine}^{el}$

$$\text{Et donc: } \epsilon_{résine}^{el} = \epsilon_{acier}^{th} - \epsilon_{résine}^{th} = -5 \cdot 10^{-4} - (-1.5 \cdot 10^{-3}) = 10^{-3}.$$

Le film est donc en traction, car la résine voudrait se rétrécir plus que l'acier et se retrouve donc en traction.

9b. Calculez la contrainte dans le film de résine, et connaissant la limite d'élasticité de la résine, qui est de 30MPa, indiquez si on est bien resté dans la gamme de contrainte élastique (1pt)

$$\sigma_{résine} = E_{résine} \epsilon_{résine}^{el} = 2000 \text{ MPa} \cdot 10^{-3} = 2 \text{ MPa}.$$

On est donc bien en dessous de la limite d'élasticité de la résine.

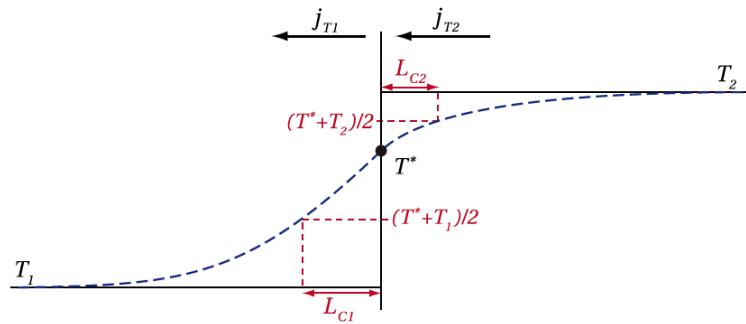
9c. On prend maintenant cette pièce et on a trempe dans un bain à -30°C. Pour simplifier, on considère que toute la couche de résine extérieure est immédiatement à -30°C, et on va calculer la température d'interface entre la résine et l'acier.

Pour cela, on va d'abord évaluer la température d'interface T^* entre la résine initialement à -30°C et la pièce à 20°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 :

$$\begin{aligned} k_{résine} &= 0.2 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}, \rho_{résine} = 1200 \text{ kg m}^{-3}, c_p \text{ résine} = 1.2 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ k_{acier} &= 32 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}, \rho_{acier} = 7850 \text{ kg m}^{-3}, c_p \text{ acier} = 0.46 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

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



Ecrivez l'équation d'équilibre des flux thermiques et calculez la température d'interface. (3pts)

Réponse:

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

avec la longueur critique $L_c = \sqrt{k/(\rho c_p) t}$ 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 :

$$e_{\text{résine}} = 17 \text{ Jm}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{-0.5}$$

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

$$\text{donc: } T^* = (17 (-30) + 340 20) / (17 + 340) = 17.6^\circ\text{C}$$

donc: $T^* = 17.6^\circ\text{C}$ donc l'acier réchauffe la résine.

9d. On néglige maintenant la présence de la couche de résine, on considère simplement la pièce en acier, initialement à 20°C qui est placée dans un environnement à -30°C . Au bout de combien de temps pourra-t-on estimer que l'on a une température en dessous de -5°C sur 10 cm de profondeur dans la pièce? (2pts)

Réponse:

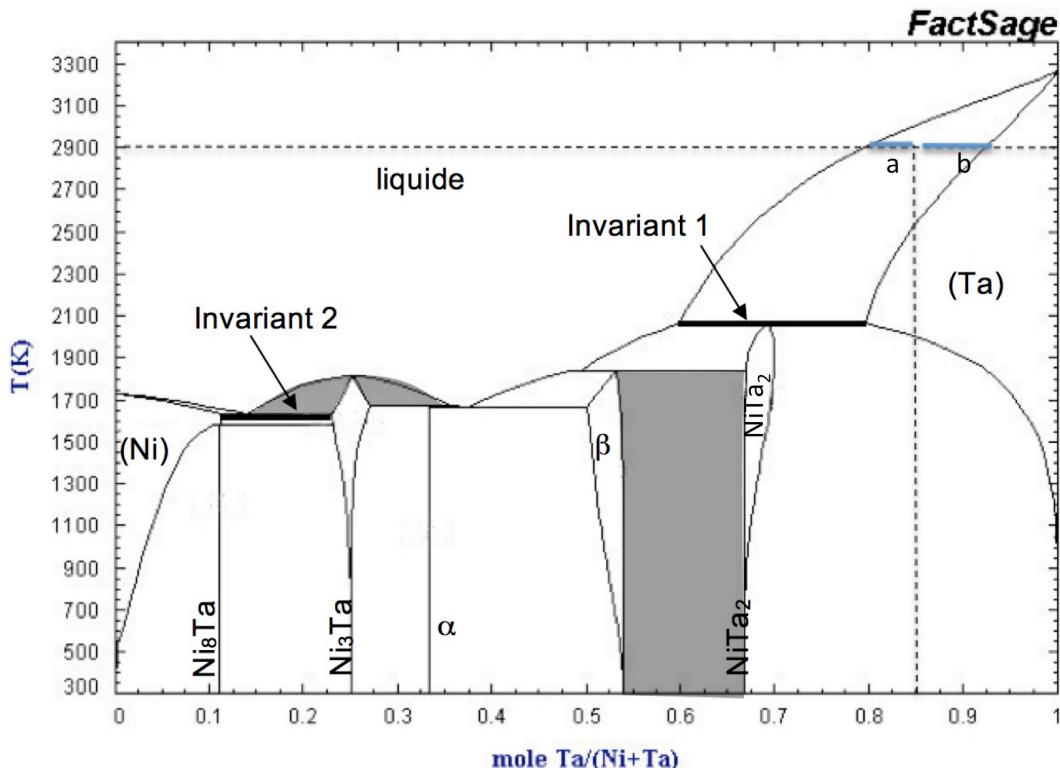
On utilise la loi de Fourier, qui nous dit que la position $L_c = 10\text{cm} = \sqrt{k/(\rho c_p) t}$, aura la température intermédiaire entre -30°C et 20°C , soit -5°C , pour $t = L_c^2 (\rho c_p) / k = 10^{-2} 7850 0.46 / 32 = 1.12 \text{ secondes}$.

Ce qui confirme que l'acier est bien conducteur et se refroidit très vite quand plongé dans un environnement très froid.

Question 10

/ 9

Les alliages Tantale (Ta)-Nickel (Ni) sont potentiellement intéressants comme nouveaux matériaux d'anodes pour les réactions électro-chimiques. Le diagramme de phase Ni-Ta en composition molaire (ou atomique) est donné ci-dessous. De nombreuses phases intermétalliques sont formées, comme on peut voir sur le diagramme.



10a. Pourquoi les phases pure Ni et Ta sont-elles indiquées entre parenthèses sur le diagramme? (0.5pt)

Parce qu'elles ne sont pas totalement pures, la solubilité du Ni dans Ta et inversement n'est pas nulle.

10b. Quelles sont les températures de fusion du Ta pur, et de la phase Ni₃Ta? (0.5pt)

Sur le graphe, on lit Tfusion Ta= 3250K, et T fusion de Ni₃Ta= 1850K

10c. Quelle est la formule de la phase α et celle de la phase β (pour cette dernière, utilisez la composition de la phase à 1700K), exprimée comme les autres intermétalliques (Ni_xTa_y) (1pt)

Phase α

Ni₂Ta

Phase β

NiTa

10d. Hachurez les zones biphasées (Liquide – Ni₃Ta) et (β - NiTa₂) sur le diagramme. (2 pts)

10e. Quelle est la nature des invariants 1 et 2 (inscrivez le(s) numéro(s) dans les cases) (2 pts)

Eutectique Péritectique Eutectoïde Péritectoïde

10f. Quelle est la fraction de phase solide du matériau qui comporte 85 at% de Tantale à 2900°K (indiquez les points importants sur le diagramme)? Quelle est alors la composition de la phase solide? (3pts)

Calcul : La teneur (en moles) en phase solide du matériau qui comporte 85 at% de Tantale à 2900°K est calculée par la loi des leviers.

$$\chi_s = a/(a+b) = (X_l - X_0)/(X_l - X_s) = (0.85 - 0.8)/(0.925 - 0.8) = 0.4$$

Quelle est alors la composition de la phase solide? C'est X_s donné sur le diagramme, $X_s = 92.5$ at% Ta

Question 11**/ 10**

Vous devez débarasser un vieux garage qui contient divers produits chimiques...de l'ammoniac, de l'acide chlorhydrique et du méthane.

11a. On considère la solution aqueuse d'ammoniac, de concentration 0.2M. On vous donne le $pK_b = 4.74$ pour cette base. Quel est le pH de cette solution? (1.5 pt)

Calcul : $pK_b = 4.74$ donc, $K_b = 10^{-4.74} = 1.8 \cdot 10^{-5}$, et $pK_a = 14 - 4.74 = 9.26$
 NH₃ est une base faible, mais $[NH_3]_0 > 100K_b \rightarrow pH = \frac{1}{2} (14 + pK_a + \log[NH_3]_0)$
 $= \frac{1}{2} (14 + 9.26 + \log 0.2) = 11.28$

pH = 11.28

11.b Quel sera le pOH de cette solution ? (0.5pt)

Calcul : $pH + pOH = 14 \rightarrow pOH = 14 - 11.28 = 2.72$

pOH = 2.72

11.c On voudrait neutraliser cette solution afin de s'en débarasser sans risque. Pour cela, on dispose d'une solution d'acide chlorhydrique à 0.1M. Le pK_a de l'acide chlorhydrique est -8.

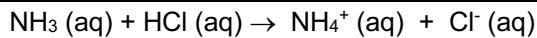
Quel est le pH de cette solution? (1.5.5pt)

Calcul : HCl est un acide fort, donc il se dissocie totalement, et est sous la forme ici d'une solution aqueuse peu diluée, $[H_3O^+] = 0.1 \text{ M}$
 $\rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = -\log 0.1 = 1$

pH=1

11.d. On décide de mélanger les deux solutions précédentes, d'ammoniac et d'acide chlorhydrique.

(i) Quelle réaction obtient-on? Ecrivez les deux couples en présence. (1.5 pt)



Donner les couples :

acide HCl base conjuguée Cl⁻

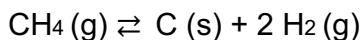
base NH₃ acide conjugué NH₄⁺

(ii) Quel volume de la solution aqueuse d'acide à 0.1 M doit-on ajouter à 50mL de la solution aqueuse d'ammoniac à 0.2 M pour atteindre une solution neutre ? (1.5pt)

Calculs : Dans 50 mL de la solution aqueuse d'ammoniac à 0.2 M il y a $0.2 \times 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol ammoniac}$, soit 10^{-2} moles . Pour neutraliser il faut le même nombre de moles de HCl :

$$c(NH_3) \times V(NH_3) = c(HCl) \times V(HCl) \rightarrow V(HCl) = \frac{0.01M}{0.1M/L} = 0.1 \text{ L} = 100 \text{ mL}$$

11.e. On s'intéresse maintenant au récipient qui contient du méthane, on décide de le chauffer dans un récipient à paroi mobile qui garde la température $T=773\text{K}$ constante, ainsi que la pression $P=1\text{atm}$ constante. Le gaz à cette température donne la réaction réversible suivante:



A l'équilibre, la pression partielle de dihydrogène dans le récipient est de $P(H_2)=0.47$ atm. Déduisez en la constante d'équilibre K_p de cette réaction (les pressions partielles des gaz s'ajoutent pour donner la pression totale de 1atm) et l'enthalpie molaire standard ΔG_r^0 de la réaction. (2 pt)

Réponse :

$$K_p = \frac{p(H_2)^2}{p(CH_4)}, \text{ et } P(CH_4)=1-0.47 \text{ atm}=0.53 \text{ atm}, \text{ donc } K_p = \frac{0.47^2}{0.53} = 0.422.$$

$$\Delta G_r^0 = - R T \ln K_p = - 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 773 \text{ K} \cdot \ln (0,422) = + 5,54 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (ou 5.62 si on garde la formule de } K_p \text{ sans arrondir)}$$

11.f. En invoquant un principe qui permet de trouver comment se déplace un équilibre (nommez ce principe), indiquez comment est ce que la pression totale P et la température T peuvent influer sur l'équilibre (sachant que la formation de CH_4 à partir de H_2 et C est endothermique)? Quel serait l'effet de l'introduction de 12,0 g de carbone $C(s)$ au fond du récipient ? (1.5 pt)

Réponses:

Principe: le principe de Le Châtelier,

1) une augmentation de la pression totale (compression): favorisera la réaction dans le sens d'une réduction du nombre de moles de gaz. Ici, la réaction implique une augmentation du nombre de moles de gaz, donc l'augmentation de la pression favorisera la composition en faveur du réactif CH_4 .

2) une augmentation de la température: La réaction donnée est l'inverse de la réaction de formation de CH_4 , qui est endothermique, nous dit-on. \Rightarrow La constante d'équilibre K_p augmentera donc avec l'augmentation de la température.

3) addition de $C(s)$: $C(s)$ n'apparaît pas dans l'expression de K_p car il est solide. L'équilibre ne sera donc pas affecté par l'addition de $C(s)$ dans le récipient.

Fin des questions