

<b>NOM :</b> ..... <i>Corrigé</i> .....	<b>Total des points :</b> / <b>100</b>
<b>Numéro de place :</b> <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 la feuille 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.

*Vous pouvez aussi demander aux assistants des feuilles de brouillon 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 DONNÉES.** 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  $\geq 0$  pt).

- |  | <b>Vrai</b>                         | <b>Faux</b>                         |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| a. La polarité d'une liaison chimique est liée à un transfert de charge partielle, qui est mesuré par la différence d'électronégativité entre les deux éléments.   | <input 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. <i>Faux, cette valeur est celle de l'énergie à <math>n=2</math> donc la différence vaut <math>(-3.4)-(-13.6)=10.2</math>.</i>                   | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> |
| c. 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"/>            |
| d. Dans la fatigue à grand nombre de cycles avec une moyenne de contrainte appliquée nulle, l'amplitude de contrainte est supérieure à la limite élastique du matériau. <i>Faux, c'est dans la fatigue oligocyclique.</i>  | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> |
| e. Un oxydant est toujours lui-même oxydé dans une réaction redox. <i>Faux, il est réduit.</i>   | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> |
| f. Pour une contrainte extérieure fixée, le facteur d'intensité de contrainte en pointe d'une entaille double lorsque celle-ci est deux fois plus profonde. <i>Non ! Le facteur d'intensité de contrainte est proportionnel à la racine carrée de la profondeur de l'entaille, d'où un facteur <math>\sqrt{2}</math> et pas 2.</i> | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> |
| g. Une dislocation-vis a un vecteur de Burgers perpendiculaire à la ligne de dislocation.  | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> |
| h. Lors d'une galvanisation, on dépose une couche de Zinc sur une pièce d'acier pour que cette couche de Zinc s'oxyde plus vite et donc protège l'acier.   | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            |
| i. Un aimant qui a un champ coercitif très grand est considéré comme un aimant dur.  | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            |
| j. Tous les matériaux solides ont un arrangement régulier d'atomes (ordre à longue distance). <i>Faux, il peut y avoir des matériaux solides amorphes.</i>   | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> |
| k. Le coefficient d'usure d'Archard est un paramètre intrinsèque au matériau. <i>Faux, il dépend du couple matériau/lubrifiant/autre matériau.</i>   | <input type="checkbox"/>            | <input checked="" type="checkbox"/> |
| l. Plus un matériau a une grande conductivité thermique, plus il laissera passer un grand flux de chaleur lorsqu'il est soumis à un même gradient de température.  | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/>            |

**Question 2 Le Fer****/ 14**

On s'intéresse au fer, matériau très utilisé dans la vie courante.

**2a.** Quelle est la configuration électronique du Fer? (0.5pt)

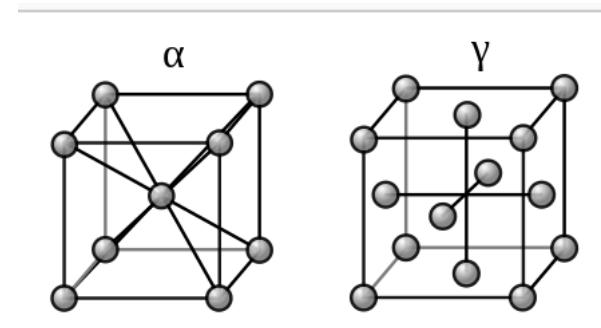
**Configuration électronique du fer:**

..... 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>6</sup> .....

**2b. Citez deux formes ioniques du Fer. (0.5pt)**

Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>

**2.c** Le schéma ci-dessous représente la maille élémentaire pour la ferrite,  $\alpha$ , qui est la forme du fer pur stable à température ambiante, et l'austénite, phase  $\gamma$ , qui est stable à haute température.



Quelle est la forme cristalline de la ferrite et de l'austénite? (1pt)

Ferrite

CC (Cubique Centré)

Austénite

Cubique Face Centré (CFC)

Combien d'atomes de Fe sont-ils présents par maille pour chacune de ces phases? (1pt)

Ferrite

2

Austénite

4

Quelle est la phase la plus compacte? (1pt)

CFC

**2.d** Le paramètre de maille de la ferrite vaut  $a = 3 \text{ \AA}$  (valeur arrondie). Son aimantation à saturation vaut  $M = 3 \times 10^5 \text{ A/m}$ . Calculez le moment magnétique porté par chaque atome. (3pts)

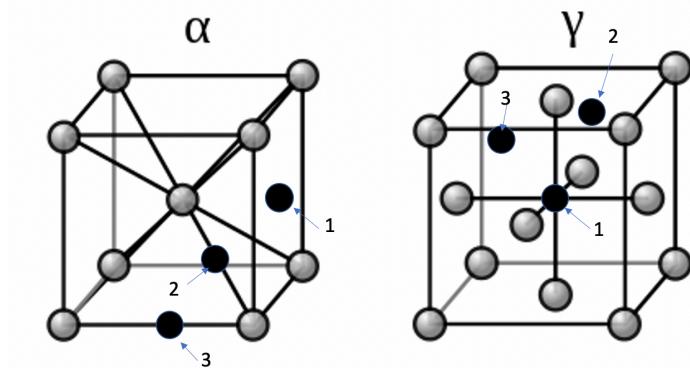
**Nombre d'atomes de Fe dans la maille:** 8 atomes au sommet  $\times \frac{1}{8} + 1$  atome au centre = 2 atomes

**Volume de la maille :**  $V_{\text{maille}} = (3 \times 10^{-10})^3 \text{ m}^3 = 27 \times 10^{-30} \text{ m}^3$

**Moment magnétique d'un atome :** À saturation, tous les moments magnétiques sont orientés dans le même sens et le moment magnétique porté par chaque atome vaut donc :

$$\mathbf{m} = \frac{M}{2} \times V_{\text{maille}} = (1.5 \times 10^5 \text{ A/m}) \times (27 \times 10^{-30} \text{ m}^3) = 4.05 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$$

**2.e** Le Fer est souvent associé à l'élément d'alliage carbone, pour former de l'acier ou de la fonte, et les atomes de carbone sont suffisamment petits pour se placer dans des sites interstitiels de la maille de Fer, en particulier pour l'austénite.



Dans les diagrammes ci-contre, on a représenté pour chaque maille, 3 sites interstitiels marqués par des flèches (1, 2, 3). (2pts)

Pour chacune, 2 de ces sites sont possibles et un ne l'est pas. Donnez celui qui n'est pas correct:

pour  $\alpha$ : Site .....2..... n'est pas correct

pour  $\gamma$ : Site .....2..... n'est pas correct

**2f.** Ces atomes peuvent diffuser depuis l'extérieur d'une pièce en acier, pour durcir une couche de surface, c'est ce qu'on appelle la cémentation. A  $1000^{\circ}\text{C}$ , on place une pièce en fer dans un four qui contient un gaz riche en carbone. La vitesse de diffusion du carbone dans le fer à cette température est donnée par le coefficient de diffusion  $D = 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Au bout de combien de temps aura-t-on une concentration environ moitié de celle de la surface de la pièce, à une profondeur de  $200 \mu\text{m}$  dans la pièce? (1 pts)

Réponse: on utilise que  $L = \sqrt{Dt}$ , donc  $t = L^2/D = (200 \cdot 10^{-4} \text{ cm})^2/10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} = 4000 \text{ s} = 1.1 \text{ heures}$ .

**2g.** On considère un plot en acier qui frotte contre un rail, avec une pression de contact de  $1 \text{ MPa}$ . Son coefficient d'usure d'Archard  $k_a$  vaut  $10^{-7} \text{ MPa}^{-1}$ .

Quelle sera la diminution de hauteur de cette pièce après  $20'000 \text{ m}$  de frottement ? (2 pts)

$$\Delta h = 2 \text{ mm}$$

Calculs : il suffit d'appliquer la formule  $\frac{W}{S} = k_a \times p = \frac{\text{Volume enlevé}}{S \times \text{distance parcourue}}$

Le volume enlevé est simplement la diminution de hauteur multipliée par la surface de contact ( $S \times \Delta h$ ). On a alors :

$$\Delta h = k_a \times p \times (20000 \text{ m}) = 10^{-7} \times 1 \times 20000 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

**2e.** On procède à une indentation Vickers sur le même plot en acier, avec une force  $F=50\text{N}$ . Sachant que la limite d'élasticité de cet acier est environ  $300 \text{ MPa}$ , quel diamètre d'empreinte vous attendez-vous à trouver? (2 pts)

Réponse:  $d = 0.3 \text{ mm}$

Calculs:

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

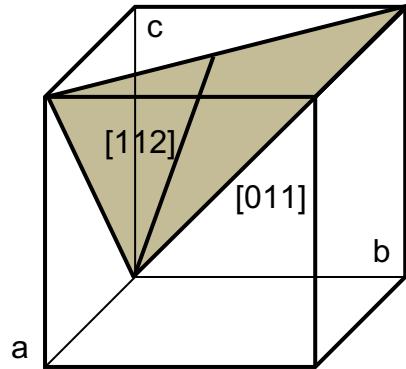
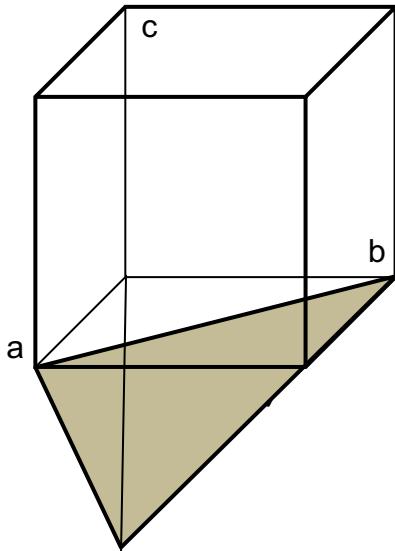
$$d = \sqrt{F \frac{0.189 \cdot 3}{\sigma_{el}}} = 0.3 \text{ mm}$$

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

**Question 3**

/ 7

Dans la structure cubique simple, dessinez le plan  $(11\bar{1})$  (à gauche). Dans la figure de droite, dessinez les droites d'indices  $[011]$  et  $[112]$ . (3pts)



Plan  $(11\bar{1})$  passant par l'origine et droites  $[011]$  et  $[112]$

Calculez l'angle en degrés que font les deux droites  $[011]$  et  $[112]$ . (2pt)

**Calcul de l'angle :**

Le cosinus de l'angle  $\theta$  est donné par :

$$\cos \theta = \frac{0 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 2}{\sqrt{0^2 + 1^2 + 1^2} \times \sqrt{1^2 + 1^2 + 2^2}} = \frac{3}{\sqrt{2} \times \sqrt{6}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \quad \text{soit } \theta = 30 \text{ degrés}$$

**3c.** Un échantillon polycristallin dont la structure cristallographique est cubique est analysé par diffraction aux rayons X, de longueur d'onde  $\lambda = 1 \text{ \AA}$ . Sur la plaque photographique, on observe des cercles de rayon croissant et correspondant à la diffraction sur des plans  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}$ , ... Du rayon du cercle et de la distance échantillon - plaque photo, on déduit que le cercle pour la famille de plans  $\{430\}$  correspond à l'intersection de la plaque photo avec un cône d'ouverture 60 degrés. Quel est le paramètre de maille de ce matériau ? (2pts)

**Paramètre de maille :**

$$d_{430} = \frac{a}{\sqrt{4^2 + 3^2 + 0^2}} = \frac{a}{\sqrt{25}} = \frac{a}{5} \quad \text{et} \quad 2d_{430} \sin \theta = \lambda$$

Le cône ayant une ouverture  $2\theta$ , on a  $\theta = 30$  degrés et donc:

$$a = \frac{5\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{5 \times 1 \text{ \AA}}{2 \times 0.5} = 5 \text{ \AA}$$

## Question 4 Recyclage du dioxyde de carbone

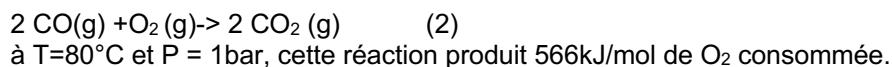
/10

Une des possibilités envisagées pour se débarrasser du CO<sub>2</sub> émis par la combustion des carburants fossiles, est de le faire réagir avec du dihydrogène gazeux H<sub>2</sub> selon la réaction suivante, à T=80°C:

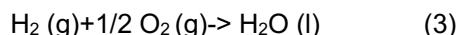


On aimerait tout d'abord savoir si cette réaction peut se produire de manière spontanée, et pour cela, on va essayer de le calculer à partir d'autres données ci-dessous.

### Réaction de combustion du CO:



### Réaction de formation de l'eau à partir de ses composés :



**On trouve aussi les données**, à T=80°C (et P = 1 bar) pour la formation des molécules suivantes:

H<sub>2</sub>O (l): ΔH<sub>f</sub>= -286 kJ. mol<sup>-1</sup>; S<sub>f</sub>=69.95 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>

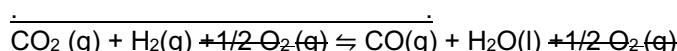
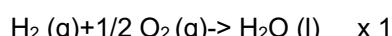
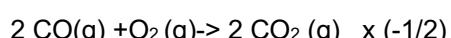
CO<sub>2</sub> (g): S<sub>f</sub>=213.8 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>

H<sub>2</sub> (g): S<sub>f</sub>=130.57 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>

CO (g): S<sub>f</sub>=197.56 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>

**4a.** Calculez l'enthalpie molaire de la réaction (1) à 80°C, en considérant que cette réaction est une combinaison des réactions (2) et (3), potentiellement inversées. Est-elle exothermique? (3pt)

Solution:



On peut retirer les 1/2 O<sub>2</sub>(g) de chaque côté, et on a donc ΔH<sub>r1</sub>= (-1/2) ΔH<sub>r2</sub>+ ΔH<sub>f</sub>= (-1/2)(-566 kJ. mol<sup>-1</sup>)+ (-286 kJ. mol<sup>-1</sup>)= -3 kJ. mol<sup>-1</sup>

La réaction est donc exothermique (mais peu). Attention, le ΔH<sub>r2</sub> est négatif car les réactions de combustion sont exothermiques...et on dit que la réaction produit de la chaleur, donc il fallait bien voir qu'elle est exothermique...

$$\Delta H_{r1}=-3 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

**4b.** Calculer l'entropie molaire de la réaction (1) à 80°C. Le signe de cette grandeur vous paraît-il justifié et pourquoi ? (2pt)

Solution:

$$\Delta S_{r1}^0 = S^0(\text{H}_2\text{O}) + S^0(\text{CO}) - S^0(\text{CO}_2) - S^0(\text{H}_2) = 69,95 + 197,56 - 213,8 - 130,57 = -76,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

La valeur est négative, donc l'entropie diminue avec cette réaction, ce qui n'est pas étonnant, vu qu'on part de 2 moles de gaz et on forme une mole de gaz et une mole de liquide.

$$\Delta S_{r1} = -76,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

**4c.** Calculer l'enthalpie libre molaire de la réaction (1) à 80°C. La réaction est-elle spontanée à cette température ? (1pt)

**Calcul :**

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r$$

$$\text{Donc } \Delta G_r = -3 \text{ kJ mol}^{-1} - (80 + 273,15 \text{ K}) \cdot (-76,9 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 24,16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$\Delta G_r > 0$ , donc la réaction n'est pas spontanée à cette température.

$$\Delta G_r = 24,16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**4d.** Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction (1) à T = 80°C, et écrivez la en fonction des activités (concentration ou plutôt pression partielle) des réactifs et produits. On considérera que l'activité de l'eau vaut 1. Qu'en déduisez-vous sur le sens de la réaction, et sur l'intérêt de cette méthode pour recycler le CO<sub>2</sub>? (3pts)

**Calculs :**

on sait que  $\Delta G^0_r = -RT \ln K$ , et même si on n'est pas dans les conditions standards (à T ambiante), on peut considérer que comme toutes les données sont évaluées à 80°C, et que l'on veut la constante aussi à 80°C, on peut écrire que

$$K = \exp \{ -\Delta G_r / R \cdot T \} = \exp \{ -24,16 \cdot 10^3 / (8,31 \cdot 353,15) \} = 2,66 \cdot 10^{-4}$$

$K = \frac{P(CO)}{P(CO_2) P(H_2)}$  à l'équilibre, donc c'est bien plutôt la réaction inverse qui est privilégiée, la méthode n'est certainement pas bonne (en fait on peut favoriser la réaction en utilisant un catalyseur, c'est comme cela que certains continuent cette recherche)

**Résultat :**

$$K = 2,66 \cdot 10^{-4}$$

**4e.** On voudrait déplacer cet équilibre pour faire plus de produits. On considère les possibilités suivantes, indiquez si ce sont de bonnes idées ou pas, et sur quel principe vous vous basez (1pt)

A: Augmenter la pression dans le système: oui  non

parce que ....le principe de Le Châtelier, une augmentation de la pression totale (compression): favorisera la réaction dans le sens d'une réduction du nombre de moles de gaz. Donc c'est intéressant.

B: Augmenter la température: oui  non

parce que augmenter la température favorise une réaction endothermique, donc non.

**Question 5 Pile Nickel Plomb**

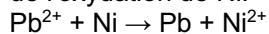
/9

On considère une pile électrochimique, constituée de deux compartiments. Le premier contient 100 mL d'une solution aqueuse de concentration  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{NiSO}_4$  dissout, dans laquelle trempe une électrode de nickel. Le second compartiment contient 80 mL d'une solution aqueuse  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  dissout, dans laquelle trempe une électrode de plomb.

**5a.** Écrivez l'équation d'oxydo-réduction de cette pile, et indiquez la cathode et l'anode de cette pile. (2pts)

$$E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V/ SHE}, \text{ et } E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V/ SHE}$$

$E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) > E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$ . La réaction d'oxydo-réduction se déroulera donc spontanément dans le sens de l'oxydation de Ni:



L'électrode de plomb, siège de la réduction de  $\text{Pb}^{2+}$  sera la cathode, et l'électrode de Ni, siège de l'oxydation de Ni en  $\text{Ni}^{2+}$  sera l'anode.

**5b.** Quelle serait la f.e.m théorique de cette pile, dans les conditions standard? (1pt)

$$\Delta E^0 = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = -0,13 - (-0,23) = 0,1 \text{ V}$$

**5c.** Calculez la f.e.m. de la pile dans les conditions réelles de la pile? (on prendra l'hypothèse que l'activité des ions dissous est leur concentration, et que la température est  $21^\circ\text{C}$ ) (2pts)

La force électromotrice de la pile est donnée par l'équation de Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q,$$

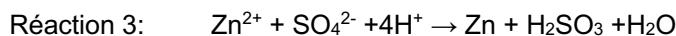
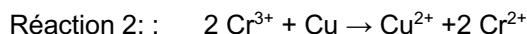
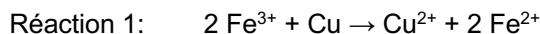
$$Q = [\text{Ni}^{2+}]/[\text{Pb}^{2+}] = 0,1/0,01 = 10$$

$$\text{Donc } \Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q = 0,1 - \frac{8,32(273+21)}{2 \cdot 96485} \ln(10) = 0,07 \text{ V}$$

**5d.** Le plomb étant considéré comme toxique, on voudrait essayer de remplacer le compartiment avec l'électrode de plomb et sa solution par une autre demi-pile, formée d'un métal moins toxique, tout en gardant une force électromotrice standard assez proche de celle de la pile initiale. Que pourriez-vous proposer? (1pt)

On pourrait prendre de l'étain, et un sel d'étain, qui est proche de Pb, avec un  $E^0 = -0,14$  au lieu de  $-0,13$ .

**5e.** un collègue vous propose d'essayer d'autres types de réactions d'oxydo-réduction et vous propose les trois suivantes, qui selon lui, pourraient marcher. Dites pour chacune de ces réactions, quel est le degré d'oxydation des éléments en présence, et si vous pensez qu'elles peuvent avoir lieu spontanément. (3pt)



Solution:

Réaction 1, ok, Fe passe de +III à +II et Cu passe de 0 à +II, et la stœchiométrie est respectée, et le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est bien au-dessus de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  dans la liste, donc la réaction se fait spontanément.(fem positive)

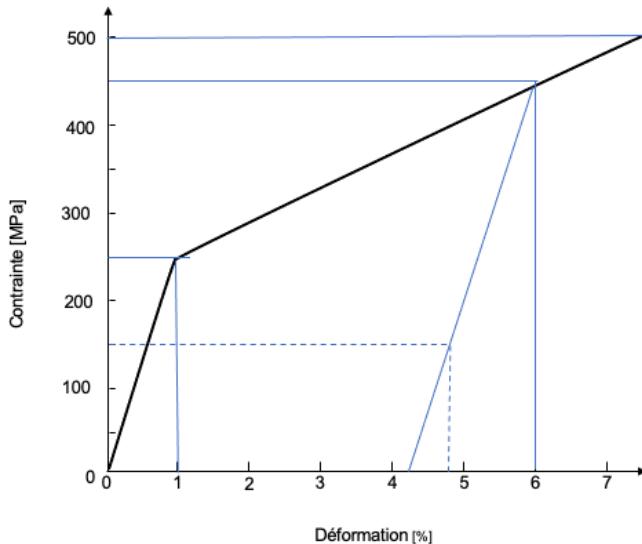
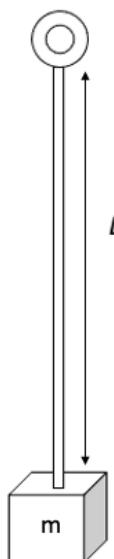
Réaction 2, pas ok, Cr passe de +III à +II, et Cu passe de 0 à +II, mais le couple  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  est en dessous de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  dans la liste, donc la réaction ne se fait pas spontanément (fem négative)

Réaction 3 pas ok, car Zn passe de +II à 0, et S passe de +6 à +4, donc les deux perdent des élections, ce n'est pas possible.

**Question 6****/12**

On considère une tige de longueur  $L$  et de section  $S$ , à laquelle est suspendue une masse  $m$ .

Le matériau de cette tige est supposé avoir un comportement idéal élastique-plastique dont la courbe de traction est représentée ci-contre.



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

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

$$n = 4 \text{ [GPa]}$$

Calculs :

Module:  $E=250 \text{ MPa}/0.01= 25000 \text{ MPa}= 25 \text{ GPa}$ .

écrouissage  $n= (450-250)/(6-1)*100=200/0.05=4000 \text{ MPa}=4 \text{ GPa}$ .

**6b.** Quelle est la contrainte  $\sigma$  dans la tige, et quel est l'allongement de la tige quand elle est au repos avec la masse  $m$  suspendue au bout ? Application numérique :  $L = 20 \text{ cm}$  ,  $m = 150 \text{ kg}$ ,  $S = 10 \text{ mm}^2$ ,  $g = 10 \text{ m/s}^2$  (2 pt)

$$\sigma = 150 \text{ [MPa]}$$

$$\Delta L = 1.2 \text{ [mm]}$$

Calculs :

$$\sigma = F/S = mg/S = 150*10/10= 150 \text{ [MPa]}$$

$$\Delta L = L \varepsilon = L \sigma/E = 200*150/25000= 1.2 \text{ [mm]}$$

ok de calculer  $\varepsilon= 0.6\%$  puis  $\Delta L$

**6c.** Quel est l'allongement résiduel de la tige si on retire la masse  $m$ , et pourquoi? (0.5 pt)

Réponse: L'allongement résiduel sera nul, vu que l'on était bien dans le domaine élastique.

*Tournez la page*

**6d.** Quelle est la densité d'énergie restituée, ainsi que l'énergie totale restituée quand on retire la masse m? (1.5 pt)

*Calculs:*

La densité d'énergie vaut  $w = 1/2 \sigma \epsilon = 150 \cdot 10^6 \cdot 0.006 / 2 = 0.45 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ .

L'énergie totale est alors:  $W = w \cdot V = 0.45 \cdot 10^6 \cdot 0.2 \text{ m} \cdot 10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 = 0.9 \text{ Joules}$ .

**6e.** La tige et la masse suspendue sont en fait soulevées par une grue à l'aide de l'anneau que l'on peut voir dans le schéma. En soulevant ce montage avec la grue, on est allé un peu trop vite, si bien que la masse m a été soumise à une accélération de  $2g$  (2 fois l'accélération de la gravité). Cela induit donc une traction supplémentaire sur la tige. Quelle est alors la contrainte dans la tige pendant cette opération ?

Estimez également sa déformation pendant ET après l'opération, en considérant deux cas : la masse m est encore suspendue à la tige, ou la masse m a été retirée de la tige. Faites cette estimation graphiquement à partir de la courbe de traction donnée ci-dessus. (3 pts)

*Réponse:*

$$\sigma_{max} = \frac{T}{S} \quad \text{mais comme } ma_{max} = T - mg, \quad T = 3mg. \quad D'où : \sigma_{max} = \frac{3mg}{S} = 450 \text{ MPa}$$

On est passé dans le domaine plastique, la déformation est de 6% pendant l'opération, et si on a gardé la masse m suspendue, alors quand on arrête l'accélération, on revient à une contrainte de 150 MPa, et la déformation est alors d'environ 4.8 % (calculé exactement, on doit avoir  $0.06 \cdot 300 / 25000 = 4.8\%$ ).

Ensuite, on revient à environ 4.2 % si on retire toute la masse m (calculé exactement, on doit avoir  $0.06 \cdot 450 / 25000 = 4.2\%$ ).

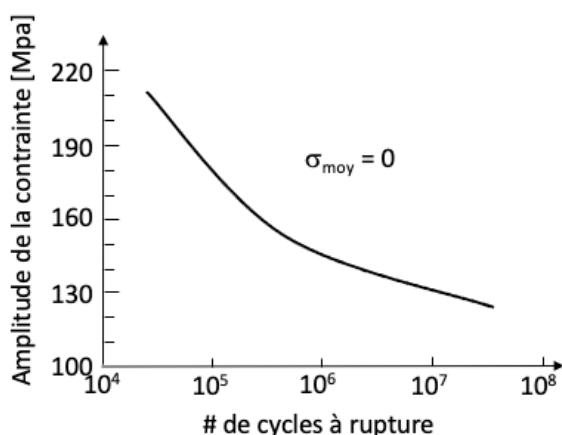
Si on a fait toute l'opération sans la masse suspendue, juste la tige, alors, si on néglige la masse de la tige, on peut dire qu'il n'y a pas ou très peu eu de contrainte sur la tige pendant l'opération, et il n'y a donc pas de déformation résiduelle. Mais cela veut dire que quelqu'un doit ensuite monter attacher la masse au bout de la tige une fois qu'elle est montée.

**6f.** Connaissant la ténacité du matériau de la barre  $K_{1C} = 45 \text{ MPa m}^{1/2}$ , quelle est la longueur maximum de fissure  $l_{max}$  que l'on peut accepter dans la barre si l'on voulait que celle-ci ne se casse pas de manière catastrophique lors de cette opération? (1 pt)

*Réponse:*

$$l_{max} = \frac{(K_{1C})^2}{\pi \sigma_{max}^2} = \frac{45 \times 45}{3 \times 450 \times 450} m = \frac{1}{300} = 3.3 \text{ mm}$$

**6g.** On reprend un montage comme sur la figure en haut, avec une nouvelle tige identique, mais neuve et qui n'a pas subi les opérations ci-dessus, et qui n'a pas de fissure. Ce montage fait partie d'une centrifugeuse, et la tige va se trouver sous une contrainte de traction de 224 MPa pendant que la centrifugeuse est en opération, et sous contrainte nulle pendant l'arrêt (car la masse sera posée sur un support pendant l'arrêt de la centrifugeuse). On trouve la courbe de fatigue à contrainte moyenne nulle pour ce matériau, que voici ci-dessous. On connaît aussi la contrainte à rupture de notre matériau en statique, à lire sur la courbe donnée tout au début de l'exercice. (3pts)



En définissant un cycle comme l'arrêt de la centrifugeuse, sa mise en rotation, et son arrêt, combien de cycles la centrifugeuse peut-elle endurer avant rupture ? On utilisera pour cela la courbe de fatigue ci-contre et la loi de Goodman, après avoir calculé la contrainte moyenne et l'amplitude.

#### Réponse:

Chaque bras est donc soumis à une contrainte nulle pendant l'arrêt, et à une contrainte de traction de 224 MPa pendant la rotation. La contrainte moyenne  $\sigma_{moy}$  vaut donc 112 MPa, et l'amplitude  $\sigma_a = 112$  MPa. En appliquant la loi de Goodman, on a donc :

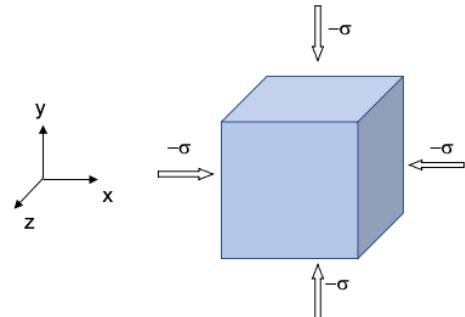
$$\sigma_a(\sigma_{moy}) = \sigma_{a0} \left(1 - \frac{\sigma_{moy}}{\sigma_m}\right) \Rightarrow \sigma_{a0} = \sigma_a(\sigma_{moy}) \left(1 - \frac{\sigma_{moy}}{\sigma_m}\right)^{-1} = 112 \text{ MPa} \times \left(1 - \frac{112}{500}\right)^{-1}$$

soit une valeur  $\sigma_{a0} = 112 \text{ MPa} \times 1.28 = 145 \text{ MPa}$  à utiliser dans le graphe, d'où  $10^6$  cycles.

**Question 7 Cube biaxial**

/ 6

On considère un cube en céramique, de côté  $L$ , qui est comprimé dans une presse selon les côtés  $x$  et  $y$ , avec une contrainte (négative car en compression)  $-\sigma$ , voir dessin. On veut calculer la déformation selon  $z$  lors de ce chargement mécanique. La compression est dans le domaine élastique de la céramique, et on peut la considérer comme une succession de 2 chargements.



**7a.** Calculez d'abord la déformation  $\epsilon_{zz}$  après une compression  $-\sigma$ , selon  $x$ : (2pts)

$$\epsilon_{zz} = \frac{\Delta L}{L} = -\nu \frac{(-\sigma)}{E} = \frac{\nu \sigma}{E} \text{ donc } L'_z = L \left(1 + \nu \frac{\sigma}{E}\right)$$

**7b.** Calculez la déformation  $\epsilon'_{zz}$  après une compression  $-\sigma$ , selon  $y$ : (2pts)

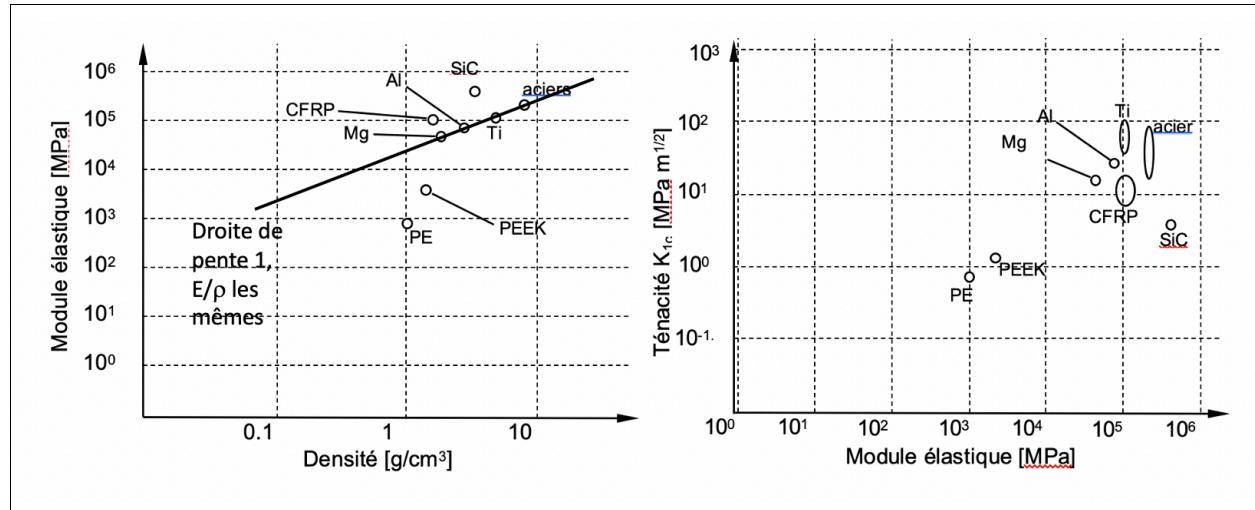
$$\epsilon'_{zz} = \frac{\Delta L'}{L} \text{ donc } L''_z = L'_z \left(1 + \nu \frac{\sigma}{E}\right) = L \left(1 + \nu \frac{\sigma}{E}\right) \left(1 + \nu \frac{\sigma}{E}\right) \cong L \left(1 + 2\nu \frac{\sigma}{E}\right)$$

**7c.** Quelle est la valeur du changement de volume de la pièce, après ces deux chargements? (2pts)

Réponse: Après le premier chargement,  $\frac{\Delta V}{V} = (1 - 2\nu)\epsilon_{xx} = (1 - 2\nu)\frac{-\sigma}{E}$ , et après le deuxième,  $\frac{\Delta V'}{V'} = (1 - 2\nu)\epsilon_{yy} = (1 - 2\nu)\frac{-\sigma}{E}$ , donc  $\Delta V' = (1 - 2\nu)\frac{-\sigma}{E} (V + \Delta V) = (1 - 2\nu)\frac{-\sigma}{E} V (1 + (1 - 2\nu)\frac{-\sigma}{E})$

## Question 8 Choix de matériaux

/ 10



**8.a** On voudrait remplacer dans un montage mécanique, une tige en acier, soumise à de la traction. On considère les cartes d'Ashby ci-dessus donnant le module d'élasticité, la densité et la ténacité de plusieurs matériaux. Vous aimerez que la tige soit le plus rigide possible ( $E$  maximum), mais également le plus léger possible (densité minimum). Vous hésitez entre trois matériaux : carbure de silicium (SiC), polyéthylène (PE), alliages de magnésium (Mg). Justifiez votre réponse par une construction sur la carte d'Ashby.

Classez-les dans l'ordre croissant d'intérêt pour votre application.

(1.5 pts)

PE

alliages Mg

SiC

Pas intéressant

Assez intéressant

Très intéressant

**8.b.** Quels autres matériaux pourraient être intéressants pour remplacer l'acier dans cette tige? Expliquez pourquoi. (1.5vpt)

Ti, Al, Composite CFRP

**8.c.** Parmi tous ces matériaux possibles, lesquels choisiriez-vous si le prix n'est pas important, mais la résistance à la propagation de fissures est très importante pour cette application? Expliquez votre réponse (1pt)

Le titane car il a la ténacité la plus grande. Garder l'acier est aussi pas si mal...

**8d.** En fait, cette tige métallique fait partie d'un montage qui se trouve initialement à température ambiante 20°C, mais est ensuite plongé dans de l'huile à une température de 200°C. Calculez la température d'interface entre l'huile et la tige. On négligera la convection (on ne considérera donc que la diffusion thermique dans les deux milieux) et on fait l'hypothèse d'un contact thermique parfait entre les deux milieux, et que la tige est assez épaisse (ou que l'on regarde à des temps courts). (3pts)

Tournez la page

Pour cela, on vous donne:

$$k_{\text{huile}} = 0.2 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}, \rho_{\text{huile}} = 1000 \text{ kg m}^{-3}, c_p \text{ huile} = 1.8 \cdot 10^3 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$k_{\text{acier}} = 32 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}, \rho_{\text{acier}} = 7850 \text{ kg m}^{-3}, c_p \text{ acier} = 0.46 \cdot 10^3 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Solution: 2 est l'huile et 1 est l'acier sur le dessin ci-dessous.

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

avec la longueur critique  $L_c = \sqrt{k/(\rho c_p)} t$  pour chacun des matériaux.

En simplifiant la première équation, on trouve :

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

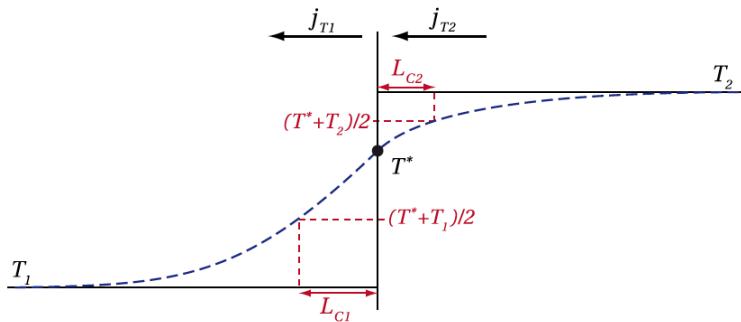
On calcule :

$$e_{\text{huile}} = 600 \text{ Jm}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-0.5}$$

$$e_{\text{acier}} = 10749 \text{ Jm}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-0.5}$$

$$\text{donc: } T^* = (10749 * 20 + 600 * 200) / (10749 + 600) = 29.5^\circ\text{C}$$

$$\text{donc: } T^* = 29.5^\circ\text{C}$$



**8e.** Si on attend suffisamment longtemps, la température dans la tige finit par devenir uniforme partout et égale à la température du bain d'huile, 200°C. Sachant que la longueur initiale de la tige était 30 cm à 20°C, et que le coefficient de dilatation thermique de l'acier est  $\alpha = 12 \cdot 10^{-6}$ , et son module d'élasticité 201 GPa, quelle est la nouvelle longueur de la tige, si celle-ci est libre de se dilater? (1pt)

$$\text{Solution: } L' = L + \Delta L = L + L \varepsilon_{\text{th}} = L (1 + \alpha \Delta T) = 30 (1 + 12 \cdot 10^{-6} * 180) = 30,0648 \text{ cm.}$$

**8f.** En fait, on se rend compte que la tige n'est pas libre de se dilater, car elle est fixée dans un montage qui ne se dilate pas du tout, et elle est soumise à une force de traction de 200 MPa, mesurée à 20°C. Quelle sera la contrainte dans la tige à 200°C? On considère que le module d'élasticité de l'acier est de 210 GPa et qu'il ne varie pas avec la température, et que la limite d'élasticité est plus grande que 200 MPa. Détaillez votre raisonnement. (2pts)

Réponse: La tige est en traction, dans le domaine élastique, et quand on chauffe, elle voudra se dilater mais ne pourra pas. On a alors une déformation à 200°C qui est égale à :  $\varepsilon_{\text{Tot}} = \varepsilon_{\text{th}} + \varepsilon_{\text{el}} = 0$ , donc

$$\varepsilon_{\text{th}} = -\varepsilon_{\text{el}} = \alpha \Delta T = 2.16 \cdot 10^{-3}.$$

$$\text{So } \varepsilon_{\text{el}} = -\alpha \Delta T = -2.16 \cdot 10^{-3}, \text{ et alors } \sigma = E \varepsilon_{\text{el}} = 210000 * 2.16 \cdot 10^{-3} = -546 \text{ MPa.}$$

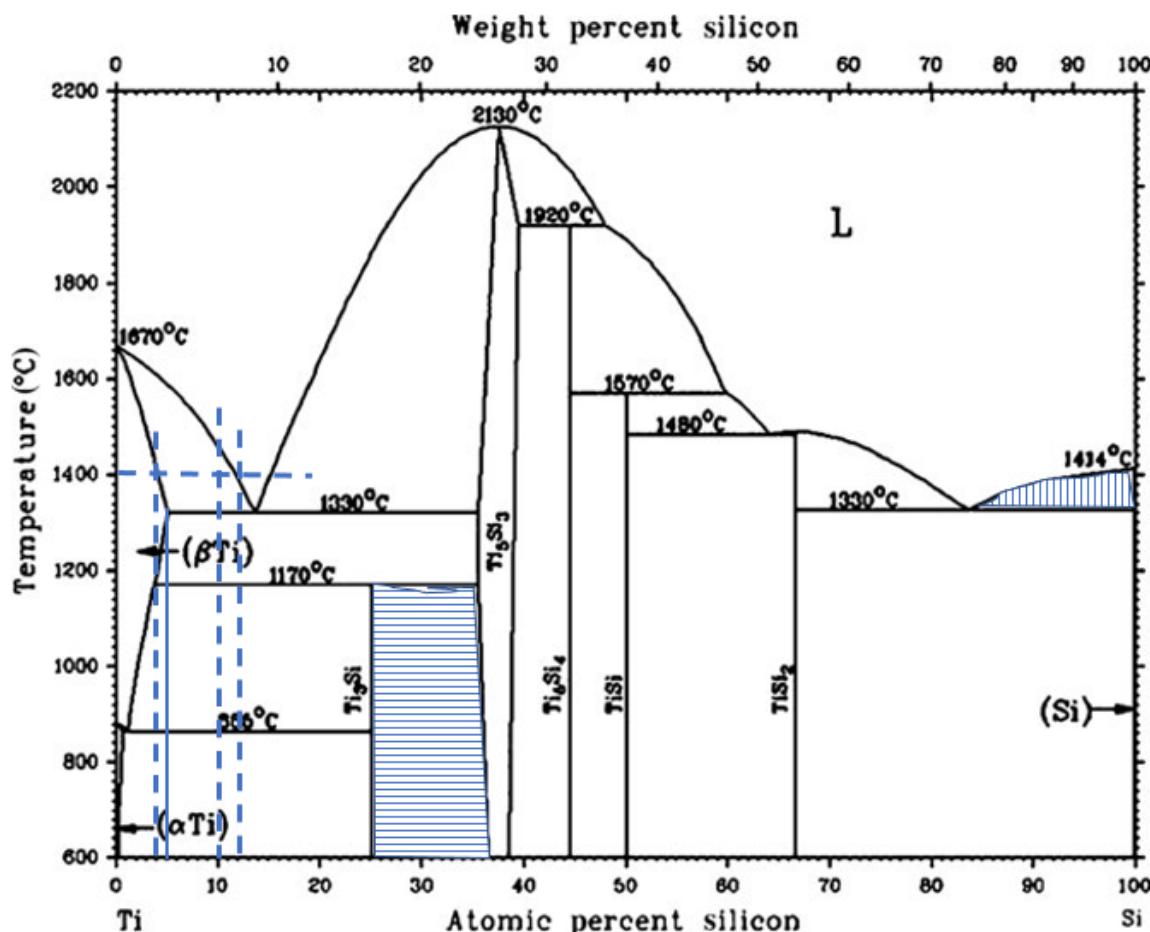
Et donc la contrainte dans le matériau est réduite d'autant, contrainte finale: 200 - 546 = -346 MPa.

A vérifier si on est bien encore dans le domaine élastique...

### Question 9 Alliage Titane Silicium

/ 10

On considère l'alliage Titane/Silicium, qui est utilisé car l'ajout de silicium au titane permet d'optimiser certaines propriétés mécaniques utiles en aéronautique ou pour des applications biomédicales, et de faciliter la mise en œuvre. Voici le diagramme de phase ci-dessous:



**9a.** Trouvez sur le graphique les températures de fusion du Ti pur, et de la phase TiSi? (1pt)

Sur le graphe, on lit  $T_{\text{fusion Ti}} = 1670^\circ\text{C}$ , et  $T_{\text{fusion de TiSi}} = 1570^\circ\text{C}$

**9b.** Sur internet, on trouve que l'ajout de 6 à 8 % de Si dans le Ti permet de simplifier et réduire le coût de la mise en œuvre de l'alliage pour faire des pièces, pourquoi? (1pt)

Parce que cela réduit la température de fusion et donc moins besoin de chauffer pour fondre le métal.

**9c.** Quelle est la limite de solubilité du Si dans le Titane en phase  $\beta$  à  $1330^\circ\text{C}$ ? (1pt)

Sur le diagramme, on lit environ 5 at%.

**9d.** Hachurez les zones biphasées (Liquide – Si) et ( $\text{Ti}_3\text{Si} - \text{Ti}_5\text{Si}_3$ ) sur le diagramme. (1 pts)

**9e.** Quelle est la nature des invariants à 1330°C de chaque coté?(1 pts)

*Ce sont des eutectiques de chaque coté.*

**9f.** Quelle est la nature de l'invariant à 1570°C?(1 pts)

*C'est un péritectique*

**9g.** Où se trouve un invariant péritectoïde sur le diagramme? Expliquez où il est et pourquoi (1 pts)

*Il est à 1170°C, on voit qu'on passe de  $\beta Ti$ -  $Ti_5Si_3$  biphasé solide, à  $\beta Ti$ -  $Ti_3Si$  solide.*

**9 h.** Quelle est la fraction de phase solide de l'alliage qui contient 10 at% de Si à 1400°C (indiquez les points importants sur le diagramme)? Donnez les compositions des phases solides et liquides lues sur le diagramme, et détaillez le calcul. (3pts)

**Calcul :**

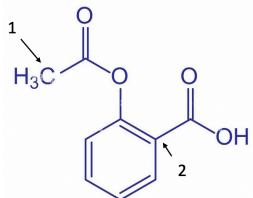
La composition de la phase solide  $X_s$  donnée sur le diagramme,  $X_s=4$  at%Si, et celle de la phase liquide  $X_l$  donnée sur le diagramme,  $X_l=12$  at%Si

La teneur (en moles) en phase solide du matériau qui contient 10 at% de Si à 1400°C est calculée par la loi des leviers.

$$\chi_s = (X_l - X_0) / (X_l - X_s) = (0.12 - 0.1) / (0.12 - 0.04) = 0.25$$

**Question 10 Chimie de l'aspirine****/ 10**

L'aspirine, aussi appelée acide acétylsalicylique, est un acide qui est utilisé en médecine pour soigner les maux de têtes et fluidifier le sang. La formule complète de l'aspirine, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> est donnée ci-joint:



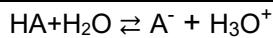
**10a.** Quelle est l'hybridation des atomes de carbones marqués comme 1 et 2 sur la figure? (1pt)

Le 1 est hybridé sp<sub>3</sub> et le 2, sp<sub>2</sub>, mais fait partie d'une structure cyclique, électrons délocalisés.

**10b.** D'après ce que l'on a vu en cours sur la structure des acides, et considérant le schéma ci-dessus, est ce que cet acide est a priori fort ou faible? A quelle autre structure d'acide très souvent cité en cours vous fait-elle penser? (1.5 pts)

On voit que la formule est sous la forme R-COOH, comme l'acide acétique (éthanoïque) par exemple, et c'est donc a priori un acide faible, de type acide carboxylique. Les atomes électro-négatifs affaiblissent la liaison OH et rendent l'acide plus fort...ici à priori donc l'acide ne sera pas très fort.

**10c.** On notera pour simplifier la formule de cet acide comme HA. Écrivez l'équation chimique de réaction de HA avec l'eau (0.5pts)



**10d.** On dissout un comprimé de 500mg d'aspirine dans un verre d'eau de 200 ml, et on mesure un pH de 2.7 quand l'équilibre est atteint. A partir de cela, trouvez le pK<sub>a</sub> de cet acide. Pour cela, calculez la masse molaire de l'aspirine, puis sa concentration, et enfin le pK<sub>a</sub>, en indiquant votre démarche à partir des avancements de réaction. On considérera que l'activité de l'eau est 1. (3 pt)

Calcul : M=9\*12+4\*16+8\*1=180 g/Mol. Donc la concentration initiale est  
 $C_0=[\text{HA}]^0 = 0.5\text{g}/180\text{g/mol} * 1\text{L}/0.2\text{L} = 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

Méthode de calcul complet:

HA +	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{A}^- +$	$\text{H}_3\text{O}^+$	
Concentration initiale	$C_0$	solvant	0	0
Concentration à l'éq.	$C_0-x$	solvant	x	x

On sait que  $K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{x^2}{(C_0-x)}$  et on sait que  $\text{pH}=-\log x$ , donc  $x=10^{-\text{pH}}=10^{-2.7}=2 \cdot 10^{-3}$  et il suffit de le remplacer:

$$K_A = \frac{4 \cdot 10^{-6}}{(1.4 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-3})} = 3.3 \cdot 10^{-4}$$

donc  $\text{pK}_a=-\log (K_A)=3.47$

On aurait aussi pu essayer en passant par la méthode simplifiée, pour essayer:  $\text{pH}=1/2 (\text{pK}_a - \log C_0)$ , et du coup  $\text{pK}_a= \log C_0 + 2\text{pH} = -1.85 + 2 \cdot 2.7 = 3.54$ , et vérifier que  $C_0 > 100 \cdot 10^{-3.54} = 0.028$ ... Ah ce n'est pas le cas donc il faut quand même passer par la méthode complète

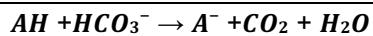
$\text{pK}_a=3.47$

*Tournez la page*

**10.e** Pour éviter de boire une solution trop acide, on tend à mélanger l'aspirine avec une solution de bicarbonate de soude (baking soda), de formule  $\text{NaHCO}_3$ , qui donne  $\text{Na}^+$  et  $\text{HCO}_3^-$ . En regardant sur votre formulaire, que pouvez-vous dire sur cet ion  $\text{HCO}_3^-$ , quels couples acide/base peut-il faire, si on constate une augmentation du pH? (1pt)

Il est amphotère, peut être un acide faible, dans le couple  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ , mais il peut aussi être une base faible, dans le couple  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ . Ici, il agira donc comme une base, à priori.

**10.f** En fait, il se trouve que l'on a un dégagement gazeux quand on fait cette solution, avec du  $\text{CO}_2$  qui sort, (et de l'eau produite aussi), ce qui fait qu'en fait l'aspirine est effervescente (fizzy). Écrivez la réaction qui se produit: (1pt)



**10.g** On considère maintenant de l'eau, dans laquelle on dissout seulement du bicarbonate de soude, on a donc seulement des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{HCO}_3^-$ , en concentration 0,1 Mol/litre. Connaissant le pKa du couple ( $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ )=6.37, quel est le pH de cette solution? (2pts)

$K_a = 4.2 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_b = 10^{-14}/4.2 \cdot 10^{-7} = 2.3 \cdot 10^{-8}$ , donc on est bien dans le cas d'une solution concentrée d'une base faible, on peut donc utiliser:  $pK_b = 14 - pK_a = 7.63$ , et donc  $pH = 1/2(14 + pK_a + \log(B_o)) = 1/2(14 + 6.37 + \log(0.1)) = 9.685$ .

**Fin des questions**