

# Sciences de l'ingénieur

# Semestre 2

## Session 1



UNIVERSITÉ DE NANTES

U.F.R. des Sciences et des  
Techniques

S.E.V.E. Bureau des Examens

Nom de l'U.E. :

Introduction à la Chimie des Matériaux

Code de l'U.E. :

X2SI030

Date de l'examen :

16 mai 2013

Durée :

1h30

Documents autorisés :

Non

Calculatrice autorisée

oui  non

Type : non-programmable

Année universitaire 2012-2013

Semestre  1  2

Session  1  2

Numéro d'anonymat :

Toutes les réponses seront données sur les feuilles dans les emplacements qui suivent immédiatement les questions. On attend toujours une justification aux réponses données.

Note : / 20

**Partie I : Chaudière à « condensation » (11 points, durée conseillée 50 min)**

Le principe d'une chaudière consiste à brûler un combustible, en l'occurrence ici du gaz de ville (propane  $C_3H_8$  (g)), et à utiliser cette énergie pour chauffer l'eau d'une installation de chauffage. Dans une chaudière dite « classique », l'eau du circuit de chauffage est chauffée par la réaction de combustion, et les produits de réaction sont directement évacués.

Dans la suite de cet exercice, on modélise l'installation de chauffage par 100L d'eau, que l'on va chauffer de 20°C à 60°C.

**1- Chauffage de l'eau :**

a) Calculer la quantité de chaleur (Q) nécessaire pour chauffer les 100L d'eau du système de chauffage.

2 pt

b) On admet que seul 85% de la chaleur libérée par la combustion du propane est utilisée pour chauffer l'eau du circuit de chauffage. Calculer la quantité d'énergie ( $Q_1$ ) dégagée par la chaudière pour chauffer l'eau.

1 pt

**2- Réaction de combustion du propane :**

a) Equilibrer la réaction de combustion totale à pression constante et à 25°C du propane.



1 pt

b) Calculer l'enthalpie standard de combustion du propane à 25°C. (Conclusion)

2 pt	
------	--

c) Calculer la quantité de propane (nombre de mole,  $n_p$ ) qu'il faut brûler dans une chaudière classique pour chauffer ces 100L d'eau de 20°C à 60°C.

2 pt	
------	--

3- Dans une chaudière dite à « **condensation** », outre l'utilisation de la chaleur de combustion, on récupère les calories libérées par le refroidissement des produits de la réaction et la condensation de la vapeur d'eau issue de la combustion ( $Q_2$ ). On va ici estimer que les produits de la réaction passent de 110°C à 60°C.

a) Décomposer  $Q_2$ , en faisant apparaître le refroidissement de chacun des produits de réaction et la condensation de la vapeur d'eau (exprimer  $Q_2$  en fonction de  $n_{\text{eau}}$  et  $n_{\text{CO}_2}$ ).

2 pt	
------	--

b) En déduire l'expression de  $Q_2$  en fonction de  $n_p$ , le nombre de moles de propane brûlées. Faire le calcul de  $Q_2$  et conclure sur le pourcentage d'économie énergétique espéré avec une chaudière à condensation.

1 pt	
------	--

Données :

$$\Delta_f H^\circ_{298} (\text{C}_3\text{H}_8, (\text{g})) = -103,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O}, (\text{liq})) = -285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$C^\circ_p (\text{H}_2\text{O} (\text{g})) = 33,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{373} (\text{H}_2\text{O} (\text{g})) = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$$

X2SI030 - mai 2013

$$\Delta_f H^\circ_{298} (\text{CO}_2, (\text{g})) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$C^\circ_p (\text{H}_2\text{O} (\text{liq})) = 75,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$C^\circ_p (\text{CO}_2 (\text{g})) = 37,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\rho_{\text{eau}} = 1$$

$$M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

**Partie II : Réaction d'aluminothermie** (9 points, durée conseillée 40 min)

Le soudage des rails de chemin de fer est classiquement réalisé par réaction d'aluminothermie. Un mélange d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (s)) et d'aluminium ( $\text{Al}$  (s)) en proportions stœchiométriques est porté à haute température. Une chaleur intense est alors dégagée et du fer en fusion est coulé entre les deux rails. C'est la réaction dite "d'aluminothermie".

1- On donne les 2 couples redox suivant impliqués dans la réaction d'aluminothermie :



a) Déterminer le nombre d'oxydation de chaque élément des différents composés.

1 pt	
------	--

b) Ecrire les demi-équations électroniques (en milieu acide) associées à chaque couple redox et en déduire la réaction d'aluminothermie en précisant l'oxydant et le réducteur.

2 pt	
------	--

2- Calculer la variation d'enthalpie standard de la réaction ( $\Delta_r H^\circ$ ). Que signifie cette valeur ?  
(justifier la réponse)

1,5 pt	
--------	--

3- Calculer la variation d'entropie standard de la réaction ( $\Delta_r S^\circ$ ). Que signifie cette valeur ?  
(justifier la réponse)

1,5 pt	
--------	--

4- Calculer la variation d'enthalpie libre standard de la réaction ( $\Delta_r G^\circ$ ). Que signifie cette valeur ?  
(justifier la réponse)

1,5 pt	
--------	--

5- Si cette réaction est spontanée, à partir de quelle température ne le sera-t-elle plus ? Inversement, si la réaction est non spontanée, à partir de quelle température le deviendra-t-elle ? Conclusion.

1,5 pt	
--------	--

Données :

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ_{298}(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) &= -824,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ S^\circ_{298}(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) &= 87,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\ S^\circ_{298}(\text{Fe}(\text{s})) &= 27,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ_{298}(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) &= -1675,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ S^\circ_{298}(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) &= 50,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\ S^\circ_{298}(\text{Al}(\text{s})) &= 28,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

# Semestre 2

## Session 2



UNIVERSITÉ DE NANTES

U.F.R. des Sciences et des  
Techniques

S.E.V.E. Bureau des Examens

Nom de l'U.E. :

Introduction à la Chimie des Matériaux

Code de l'U.E. :

X2SI030

Date de l'examen :

juin 2013

Durée :

1h30

Documents autorisés :

Non

Calculatrice autorisée

oui  non

Type : non-programmable

Année universitaire 2012-2013

Semestre  1  2

Session  1  2

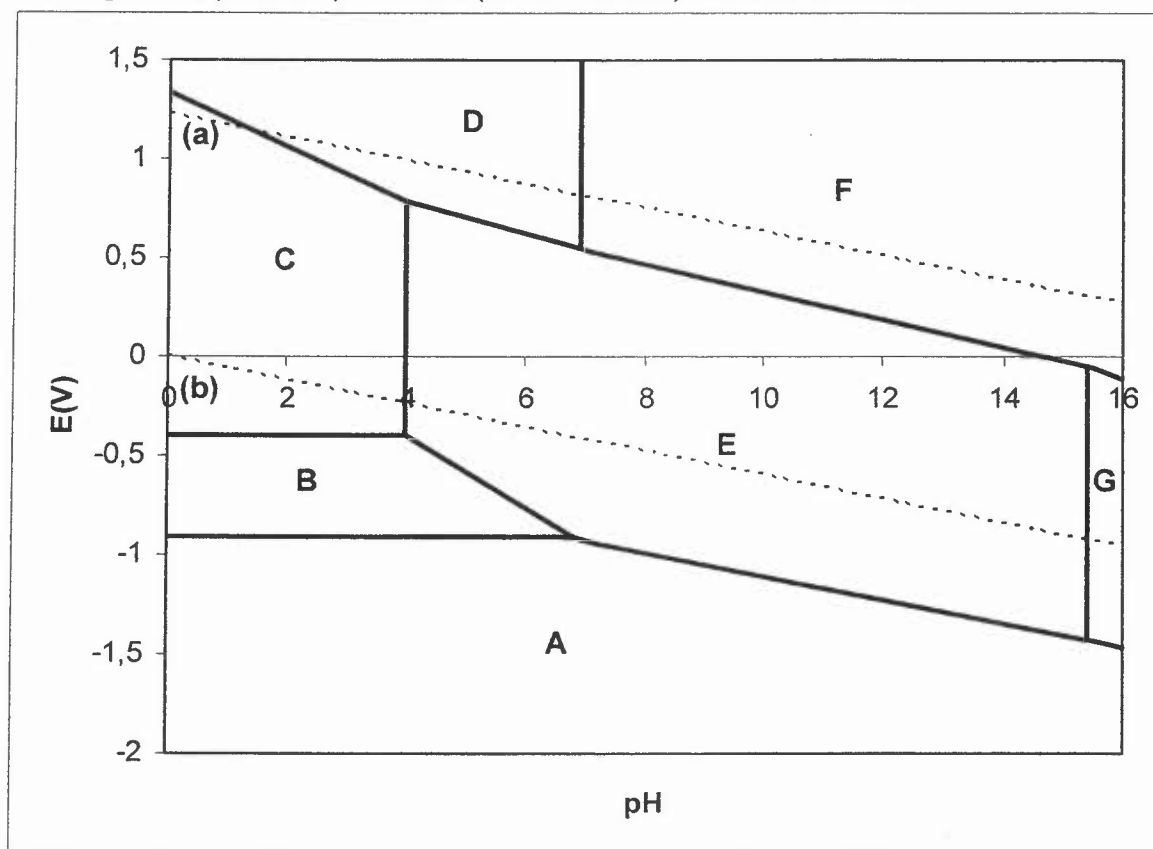
Numéro d'anonymat :

Toutes les réponses seront données sur les feuilles dans les emplacements qui suivent immédiatement les questions. On attend toujours une justification aux réponses données.

Note : / 20

**Partie I : Diagramme potentiel-pH du chrome (9 points, durée conseillée 45 min)**

On donne le diagramme potentiel-pH suivant (dit de Pourbaix) relatif au chrome.



1- Que représentent les droites pointillées (a) et (b) ? Ecrire les réactions correspondantes.

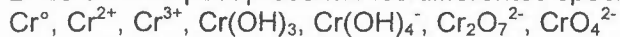
(a)

(b)

1 pt



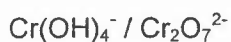
2- Le chrome peut présenter les différentes spéciations suivantes :



2-a Remplir le tableau suivant, en indiquant pour chaque composé : le degré d'oxydation du chrome, s'ils sont solubles ou insoluble, ainsi que la zone associée (A à G).

Composé	d.o.(Cr)	Solubilité	Zone associée	Composé	d.o.(Cr)	Solubilité	Zone associée	
$\text{Cr}^0$				$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$				
$\text{Cr}^{2+}$				$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$				
$\text{Cr}^{3+}$				$\text{CrO}_4^{2-}$				
$\text{Cr}(\text{OH})_3$								
							3 pt	

2-b Pour chacun des couples suivants, écrire l'équation liant les 2 composés en solution aqueuse et préciser s'il s'agit d'une réaction redox pure (préciser l'oxydant et le réducteur) ou acido-basique pure (préciser l'acide et la base) ou une combinaison redox/acido-basique :



2 pt

3- On réalise les expériences suivantes:

I. Dans une solution d'acide chlorhydrique (pH=3), à l'abri de l'air, on place un morceau de chrome métallique. On observe la dissolution du chrome associée à un dégagement gazeux. La solution devient bleue puis violette.

II. Après exposition de la solution à l'air sous agitation, la solution vire du violet à l'orangé intense.

III. En ajoutant de la soude concentrée, la solution orangée se décolore pour devenir jaune pâle.

Représenter, au moyen de flèches, sur le diagramme potentiel pH du chrome les transformations I, II et III.

1 pt

4- Il est d'usage de chromer des éléments métalliques (jantes des roues de voiture) afin de conserver un aspect brillant durable à la pièce métallique. Il s'agit en fait de recouvrir la pièce d'une fine couche métallique.

4-a Au vu du diagramme de Pourbaix proposé ici, quel composé serait responsable de l'aspect brillant observé ?

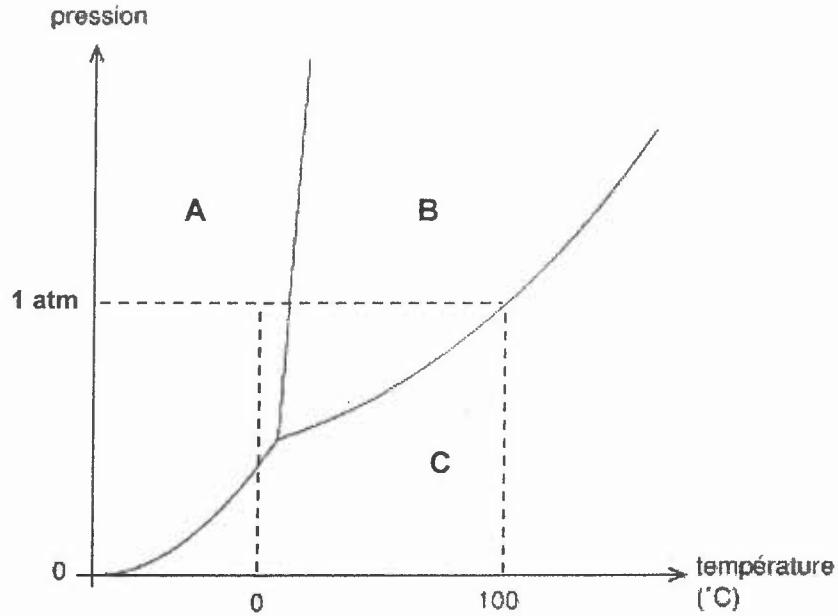
1 pt

4-b Le  $\text{Cr}^0$  est-il immunisé, passivé ou corrodé ?

1 pt

**Partie II : Diagramme de phase (5 points, durée conseillée 20 min)**

On donne le diagramme de phase suivant :



1- Indiquer le nom de chaque phase ainsi que la transformation permettant de passer de l'une à l'autre :

- |          |              |              |
|----------|--------------|--------------|
| <b>A</b> | <b>A → B</b> | <b>A ← B</b> |
| <b>B</b> | <b>A → C</b> | <b>A ← C</b> |
| <b>C</b> | <b>B → C</b> | <b>B ← C</b> |

3 pt	
------	--

2- Quel est le nom de l'intersection des 3 domaines ? Quel est sa particularité ?

1 pt	
------	--

3- Si on considère un matériau présentant ce diagramme de phase, décrire les différentes phases rencontrées au cours de la suite de transformations suivantes :

Compression isotherme (50 °C) de 0,5 atm à 1,5 atm

Chauffage isobare (1 atm) de 100°K à 300°K

1 pt	
------	--

**Partie III : Questions de cours (6 points, durée conseillée 20 min)**

1- Si on considère deux couples acide/base :  $AH/A^-$  et  $BH/B^-$ , quelle est la condition thermodynamique à respecter afin d'observer la réaction de  $AH$  avec  $B^-$  ? Préciser la réaction observée et illustrer votre réponse à l'aide d'une échelle en  $pK_a$ .

2 pt	
------	--

2- Si on considère deux couples redox  $Ox_1/Red_1$  et  $Ox_2/Red_2$ , quelle est la condition thermodynamique à respecter afin d'observer la réaction de  $Ox_1$  avec  $Red_2$  ? Préciser la réaction observée et illustrer votre réponse à l'aide d'une échelle en potentiels.

2 pt	
------	--

3- Préciser les bornes du domaine d'activité de l'eau en pH et en potentiels.

2 pt	
------	--