



Liberté • Égalité • Fraternité  
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE  
DE L'ÉCONOMIE, DE L'INDUSTRIE  
ET DE L'EMPLOI

MINISTÈRE  
DU BUDGET, DES COMPTES PUBLICS  
ET DE LA FONCTION PUBLIQUE

EXAMEN PROFESSIONNEL  
POUR L'ACCÈS AU GRADE  
DE TECHNICIEN DE LABORATOIRE DE CLASSE SUPÉRIEURE  
DES ÉCOLES NATIONALES DES MINES

*SESSION 2008*

\*\*\*

ÉPREUVE ÉCRITE D'ADMISSIBILITÉ DU 26 SEPTEMBRE 2008

\*\*\*

*ÉPREUVE TRAITANT UN SUJET RELATIF À LA SPÉCIALITÉ :*

**GÉNIE  
DES MATÉRIAUX**

\*\*\*

LE CANDIDAT TRAITERA OBLIGATOIREMENT LE PROBLÈME 1  
ET DEUX PROBLÈMES AU CHOIX PARMIS LES PROBLÈMES 2, 3 ET 4

(Durée : 3 heures - Coefficient : 2)

(TOUTE NOTE INFÉRIEURE À 8 SUR 20 EST ÉLIMINATOIRE)

## PROBLÈME 1 : Comportement différé des matériaux et modèles rhéologiques

### PROBLÈME À TRAITER OBLIGATOIREMENT PAR LE CANDIDAT

#### 1. Comportement différé des matériaux

##### Intérêt

Quel est l'intérêt de l'étude du comportement différé des matériaux de construction ?

##### Fluage et relaxation

Définir les sollicitations de fluage et de relaxation pour un matériau quelconque. Citer quelques situations représentatives dans lesquelles des ouvrages ou des parties d'ouvrages sont soumis à de telles sollicitations.

##### Comportement différé des matériaux de construction

Quels sont les paramètres influant sur le comportement différé des polymères, du bois, du béton et de l'acier ?

#### 2. Modèles rhéologiques

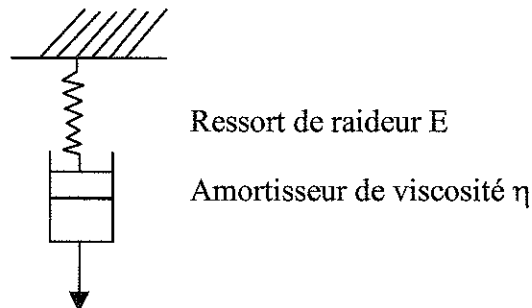
On se limite dans cette partie à l'étude d'un modèle viscoélastique usuel : le modèle de Maxwell.

Les modèles viscoélastiques font intervenir deux types de comportement élémentaire :

- l'élasticité : modèle rhéologique du ressort ( $\sigma = E \cdot \varepsilon$ )
- la viscosité : modèle rhéologique de l'amortisseur linéaire ( $\sigma = \eta \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$ )

où  $\sigma$  est la contrainte,  $\varepsilon$  la déformation,  $t$  le temps et où la notation  $\frac{\partial}{\partial t}$  indique la dérivée partielle par rapport au temps  $t$ .

##### Modèle de Maxwell



2.1 Exprimer, pour les cas d'éléments en série ou en parallèle, les règles de cumul de déformation ou de contrainte.

2.2 Montrer que l'équation différentielle reliant contrainte et déformation pour le modèle

de Maxwell s'écrit : 
$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{1}{E} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial t} + \frac{\sigma}{\eta}$$

2.3 Etudier la réponse de ce modèle à une sollicitation de fluage entre  $t_0$  et  $t_1$ , puis d'absence de sollicitation au-delà de  $t_1$ .

2.4 Etudier la réponse de ce modèle à une sollicitation de relaxation.

Dans ces deux derniers cas, vous tracerez l'allure des graphes des réponses correspondantes, et conclurez sur les limites d'utilisation de ce modèle par rapport aux comportements réels de matériaux.

**LE CANDIDAT TRAITERA DEUX PROBLÈMES AU CHOIX**  
**PARMI LES PROBLÈMES 2, 3 ET 4 CI-APRÈS**

**PROBLÈME 2 : élaboration du ciment à partir du calcaire**

Notation : un composé A sera noté  $A_{(g)}$  en phase gazeuse,  $A_{(s)}$  en phase solide,  $A_{(l)}$  en phase liquide et A en solution aqueuse.  
Les gaz sont assimilables à des gaz parfaits.  
Les phases solides sont non miscibles.

**Données :**

Masses atomiques molaires : H : 1 g.mol<sup>-1</sup> ; C : 12 g.mol<sup>-1</sup> ; O : 16 g.mol<sup>-1</sup> ; Ca : 40 g.mol<sup>-1</sup>

Enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  à 298 K

Corps	CaCO <sub>3(s)</sub>	SiO <sub>2(s)</sub>	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5(s)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-1206	-910	-2930	-393

Le ciment portland (catégorie la plus utilisée) est élaboré par réaction, dans un four chauffé à 1700 K, d'un mélange de calcaire (CaCO<sub>3</sub>) et d'argile (constitué de SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le constituant principal de ce ciment non hydraté est le silicate de calcium Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> formé selon la réaction totale (1) :



1. Calculer l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ_1$  de la réaction (1) à 298 K.
2. Quelle relation doivent vérifier les capacités thermiques (ou calorifiques) molaires standard à pression constante  $C_p^\circ$  des réactifs et des produits de la réaction pour que  $\Delta_r H^\circ_1$  soit indépendante de la température ? On considère dans la suite que  $\Delta_r H^\circ_1$  peut être considérée comme indépendante de la température.
3. On souhaite évaluer la quantité de chaleur  $Q_p$  à fournir pour transformer une tonne de CaCO<sub>3(s)</sub> selon la réaction totale (1) effectuée à 1700 K sous la pression  $P^\circ = 1$  bar. Ecrire la relation entre  $Q_p$  et  $\Delta_r H^\circ_1$ .
4. Calculer  $Q_p$ .

### PROBLÈME 3 : étude des propriétés du ciment hydraté

L'étude des propriétés chimiques du ciment hydraté sera effectuée à la température  $T = 298 \text{ K}$

#### **Données :**

En solution aqueuse à  $298 \text{ K}$  :

- Produit ionique de l'eau  $K_e$  :  $pK_e = 14$
- Produits de solubilité  $K_s$  :  $\text{Ca(OH)}_{2(s)} : pK_{s1} = 5,2$

1. Lors de sa mise en œuvre dans la préparation du béton, le ciment a la particularité de durcir en présence d'eau (phénomène de prise). L'hydratation lente des silicates de calcium produit de l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$  qui confère au ciment des propriétés basiques intéressantes. L'ordre de grandeur du pH d'un ciment hydraté est donné par le pH d'une solution aqueuse saturée en  $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$ . Calculer la solubilité de  $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$  et le pH de la solution saturée.

2. Pour déterminer le pH du ciment hydraté, on réalise le dosage de la solution aqueuse en contact avec le ciment lors de son hydratation. Pour cela on filtre la solution pour éliminer le résidu solide puis on prélève  $20 \text{ mL}$  de la solution que l'on complète à  $100 \text{ mL}$  avec de l'eau distillée. On obtient ainsi une solution S. on prélève  $V_0 = 10 \text{ mL}$  de S que l'on dose par de l'acide chlorhydrique (acide fort  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) de concentration  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le dosage est suivi en mesurant le pH de la solution en fonction du volume  $V$  d'acide chlorhydrique versé. L'équivalence du dosage est obtenue pour  $V_e = 12 \text{ mL}$ . Ecrire l'équation bilan de la réaction du dosage.

3. Calculer la concentration  $C$  de l'espèce dosée présente dans la solution en contact avec le ciment. Comparer avec la valeur du pH trouvée au 1 ?

4. Représenter (sans calcul) l'allure de la courbe de dosage  $\text{pH} = f(V)$  en faisant figurer la valeur du pH à l'équivalence.

## PROBLÈME 4 : étude du composite béton armé

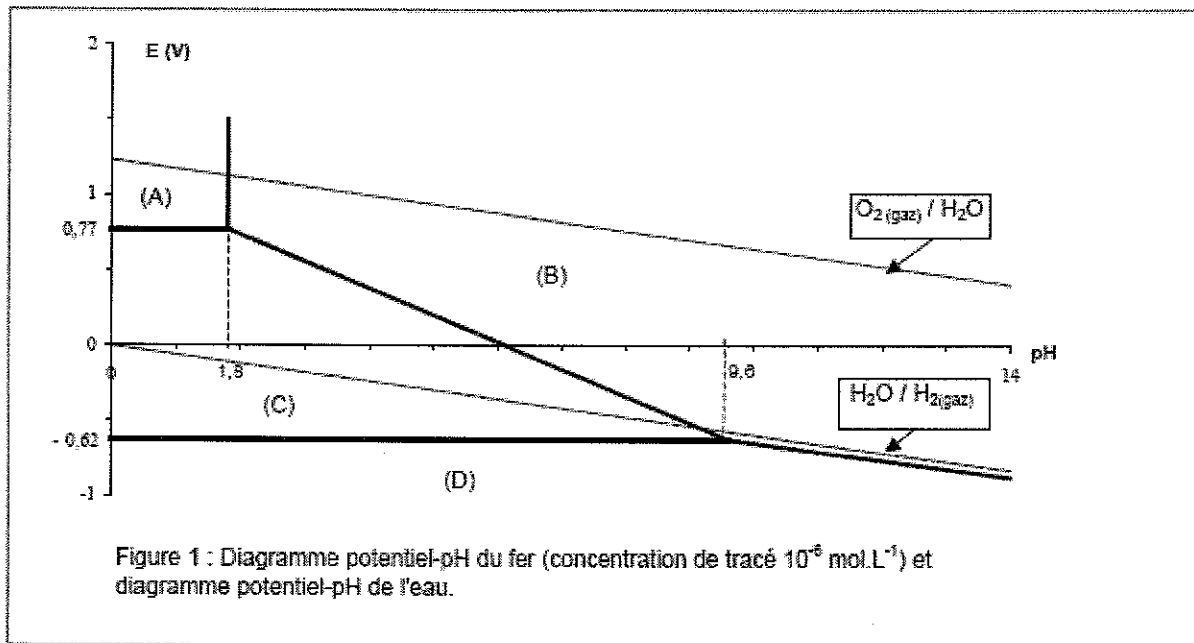
### Données :

En solution aqueuse à 298 K :

- Produits standard à pH = 0 :  $E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V}$

On prendra  $\frac{RT}{F} \cdot \ln(x) = 0,06 \cdot \log(x)$ .

Le caractère fortement basique du ciment offre la possibilité d'y inclure du fer pour former du béton armé permettant d'édifier des structures plus solides. Afin de prévoir le comportement du fer dans le ciment hydraté, on donne sur la figure 1 le diagramme potentiel-pH du fer correspondant aux espèces  $\text{Fe}_{(\text{s})}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$  et les droites frontières du diagramme potentiel-pH de l'eau.



1. Identifier parmi les espèces précédentes de l'élément fer celle qui prédomine ou existe dans les zones (A), (B), (C), (D) du diagramme. Justifier votre réponse sans calcul.
2. En déduire et justifier la réaction thermodynamiquement possible entre le fer et la solution au contact d'un ciment en cours d'hydratation à pH voisin de 13 et ne contenant pas de dioxygène dissous.
3. La corrosion du fer emprisonné dans le ciment va-t-elle avoir lieu dans ces conditions ? Justifier votre réponse.
4. Au cours du temps, la quantité d'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$  présente dans le ciment diminue d'une part par dissolution dans l'eau de pluie et d'autre part par réaction avec le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  atmosphérique qui est un diacide en solution aqueuse. Ces phénomènes provoquent une diminution progressive du pH du ciment.

A partir de quel pH la corrosion du fer emprisonné dans le ciment va-t-elle se produire ? Expliquer les transformations observées et préciser le produit de la corrosion.