

**Concours externe d'accès au corps des Assistants Ingénieurs de
Recherche et de Formation du Ministère de l'Education Nationale,
de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche**

BAP B : Sciences Chimiques et Sciences des Matériaux

Emploi-type : Assistant en techniques des sciences des matériaux

Session 2006

EPREUVE D'ADMISSIBILITE
(Durée : 3 heures ; coefficient 4)

Aucun document n'est autorisé.

L'usage des calculatrices électroniques de poche est autorisé, conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 Novembre 1999.

Ce dossier comprend 9 pages imprimées recto. Veuillez vérifier en début d'épreuve s'il est complet et signaler toute anomalie.

Les diverses parties du sujet sont indépendantes.

SECURITE

Problème1 :

1- Donner le principe de la production des rayons X ?

2- Comment se protéger d'un rayonnement X ?

3- Quel(s) pictogramme(s) dans la liste proposée, ci-dessous, mettre à l'entrée d'une salle contenant :

- a) Un diffractomètre RX sur poudre.
- b) Un appareil de fluorescence X.
- c) Un spectromètre RMN.
- d) Un spectromètre RAMAN.



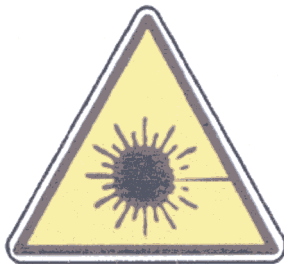
a



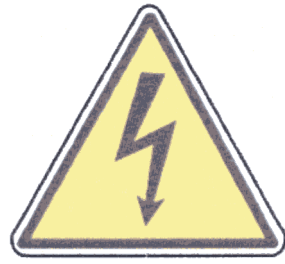
b



c



d



e



f



g



h

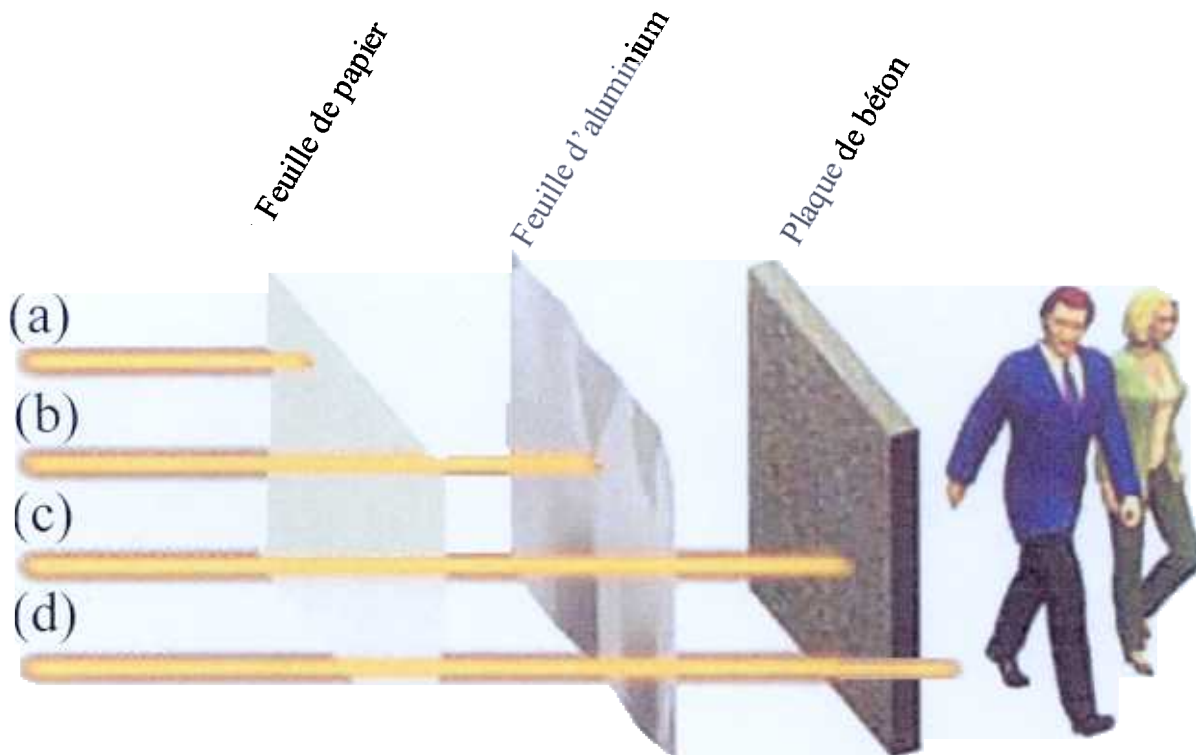


i

4- Vous avez à manipuler de l'uranium **appauvri**, quelles sont les différentes protections auxquelles vous devez avoir recours ?

5- Placer sur le schéma les rayonnements suivants : (à rendre sur la feuille séparée)

- Particules alpha.
- Particules bêta moins : électrons.
- Neutrons.
- Rayonnement X.
- Rayonnement gamma.



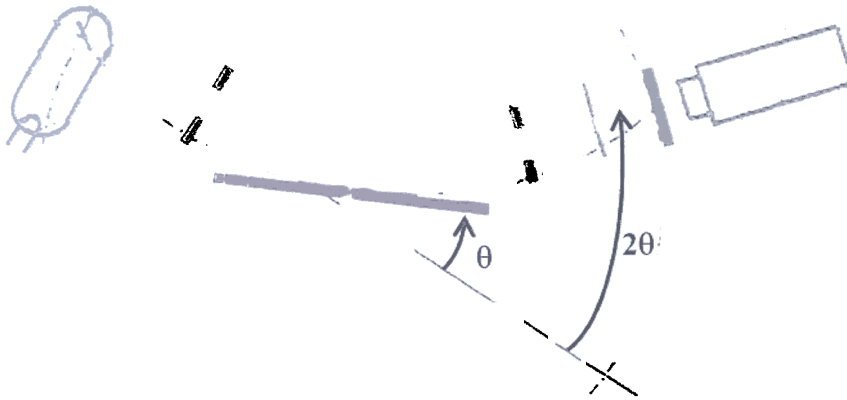
6-.Un feu d'origine électrique s'est déclaré dans votre salle de manipulations. Quel serait l'extincteur **le plus approprié** parmi ceux de la liste suivante :

- | | | |
|----------------|----------------------------------|--------------------|
| eau pulvérisée | eau pulvérisée avec additif AFFF | poudre BC |
| poudre ABC | poudre spéciale | dioxyde de carbone |

Problème 2 :

Extrait d'une notice d'un appareillage de diffraction de rayons X

“The radiation emanating from the line focus of the X-ray tube is diffracted at the sample and recorded by the detector. In order to remove the $\text{CuK}\beta$ radiation, the diffracted beam is monochromatised using a nickel filter. The sample rotates at a constant angular velocity such that the angle of incidence of the primary beam changes whilst the detector rotates at double angular velocity around the sample. The diffraction angle (2θ) is thus equal to twice the glancing angle (θ).”



- 1) A partir de ce document, situer le détecteur, l'échantillon, le filtre et la source de rayons X.
- 2) Tracer le chemin parcouru par le rayonnement X.

Mettre les réponses sur le schéma ci-dessus et rendre la feuille avec votre copie.

Problème 3 :

- Un matériau a une bonne dureté s'il est

- a) difficile à casser
- b) difficile à rayer
- c) difficile à plier
- d) difficile à fondre

2- Parmi ces matériaux un seul est un conducteur thermique :

- a) le verre
- b) le polystyrène
- c) le cuivre

3- Parmi les matériaux suivants, quel est celui qui a la plus grande densité ?

- a) acier
- b) aluminium

- c) plomb
- d) polystyrène

4- Parmi les matériaux suivants, quel est celui qui a la plus grande dureté ?

- a) l'acier
- b) le diamant
- c) le quartz
- d) le topaze

5- Le bois peut être associé à la classe de matériaux :

- a) céramique
- b) composite
- c) graphitique

6- Lequel de ces polymères est un thermodurcissable ?

- a) époxyde
- b) polyaniline
- c) polyéthylène

7- Le procédé de réticulation utilisé dans le caoutchouc est

- a) estérification
- b) graphitisation
- c) vulcanisation

8- Un alliage de cuivre et de zinc est-il ?

- a) un acier
- b) un bronze
- c) une fonte
- d) un laiton

9- Les téléphones mobiles utilisent-t-ils les ondes ?

- a) hertziennes
- b) infrarouges
- c) microondes
- d) négatives

10- Pour chacun des matériaux suivants

Fe Si Ge SiO₂ AsGa Si₃N₄ Au Ti C(diamant) Fe₃O₄

Indiquer si ce matériau, du point de vue électrique, est un conducteur, un semi-conducteur ou un isolant.

Problème 4

La masse volumique mesurée d'un nitrate de bismuth **A**, non caractérisé à ce jour, est $\rho = 5,62(2) \text{ g.cm}^{-3}$. Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre a été indexé dans une maille hexagonale. L'affinement des paramètres par la méthode des moindres carrés conduit aux résultats suivants : $a = 15,084(2) \text{ \AA}$, $c = 15,833(2) \text{ \AA}$, $F(2\theta) = 48(0,0078, 53)$.

Afin de déterminer la masse molaire de ce composé, une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle a été effectuée sur TGA 92 SETARAM sous air avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. (Figure 1)

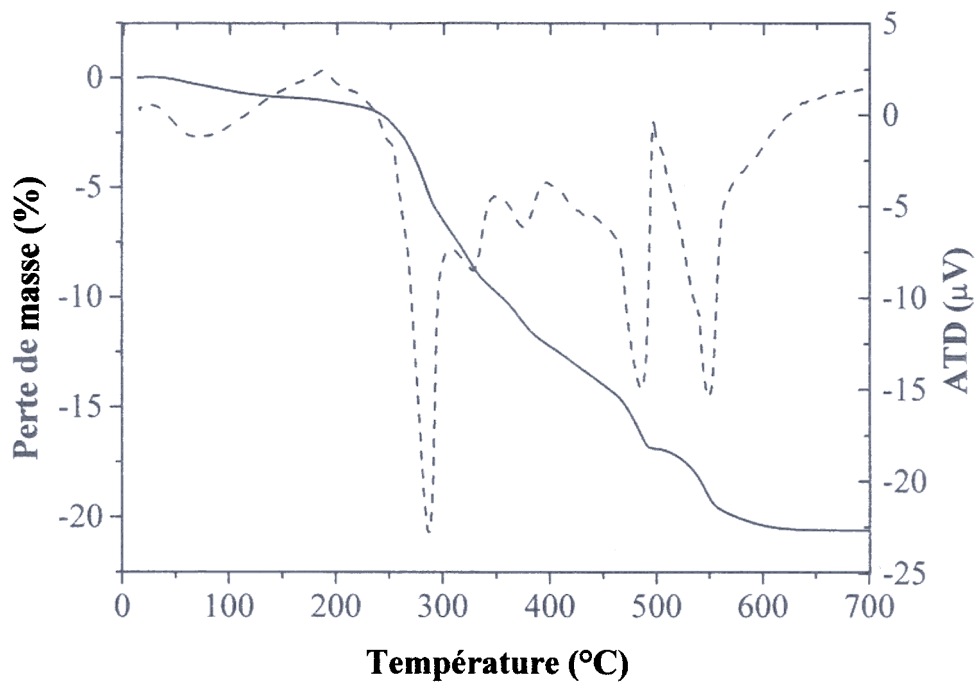


Figure 1

1- Quelles sont les différences entre une analyse thermogravimétrique et une analyse thermique différentielle ?

Attribuer ces analyses aux courbes présentes sur la figure précédente.

2- Sachant que le produit final est Bi_2O_3 , calculer la masse molaire de ce nouveau nitrate de bismuth A, considérant une formule contenant 1 atome de bismuth?

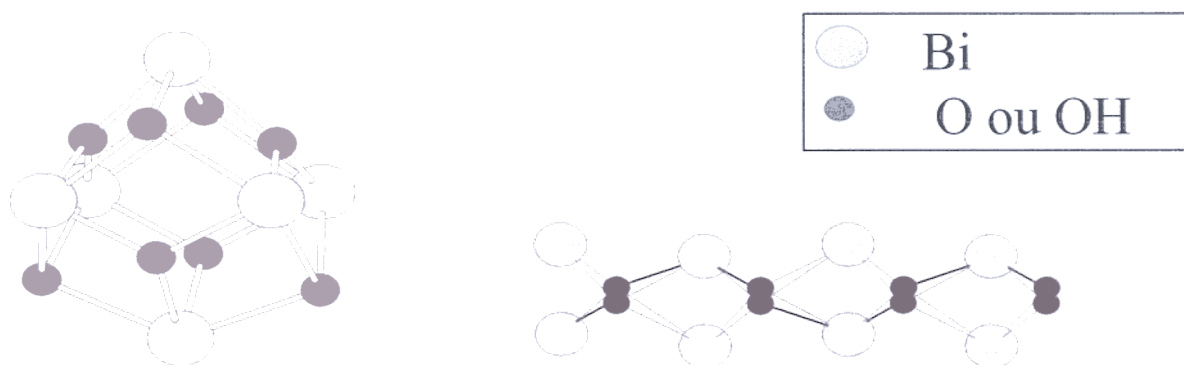
$$M_{\text{Bi}} = 208,98 \text{ g.mol}^{-1} \quad M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

3- Des spectres Raman du produit inconnu A ainsi que des produits de référence ont été enregistrés sur un spectromètre multicanal Jobin-Yvon T64000 connecté à un détecteur CCD avec une excitatrice de 514nm (voir Figure 2).

a) Quelle est la nature de la source employée ?

b) Par rapport à un détecteur ponctuel, donner les avantage(s) et inconvénient(s) d'un détecteur CCD ?

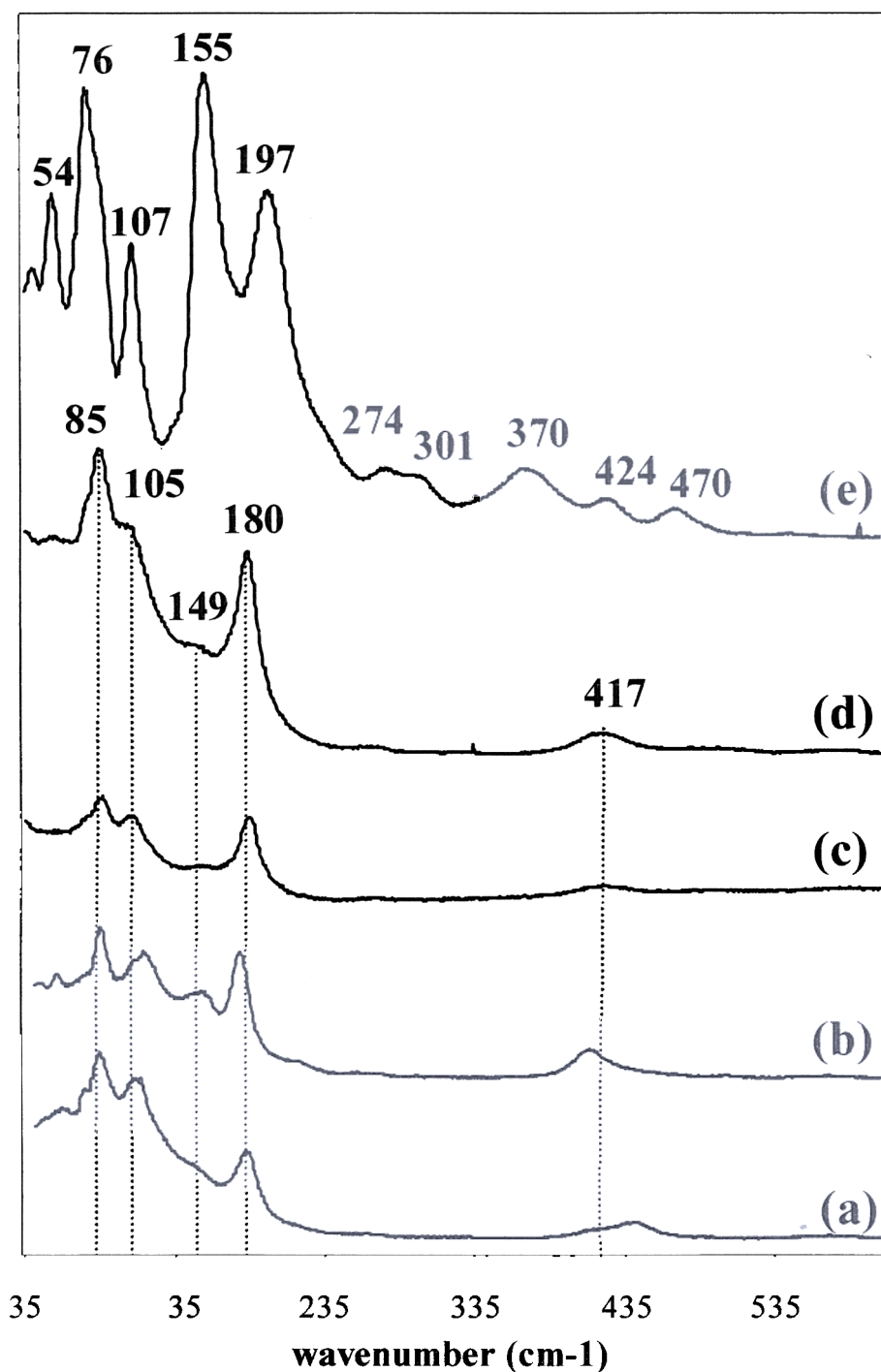
c) Dans la littérature, l'environnement des atomes de Bi dans les nitrates de bismuth basiques est principalement sous la forme de clusters (a) ou de feuillets (b)



(a) Cluster

(b) Feuille

Que pouvez vous en conclure quant à l'environnement du bismuth dans le composé inconnu A ?



Spectres Raman de (a) $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (b) $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (c) $[\text{Bi}_6\text{O}_{4.5}(\text{OH})_{3.5}]_2(\text{NO}_3)_{11}$, (d) composé inconnu A, et (e) $[\text{Bi}_2\text{O}_2](\text{OH})(\text{NO}_3)$.

Figure 2

Problème 5 :

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument d'observation bien connu. Quelle est sa spécificité par rapport à un microscope optique conventionnel ?

Citer d'autres types de microscopes.

1- Le MEB fonctionne sous vide.

- a) sous quel vide fonctionne-t-il ?
- b) pourquoi faut-il le vide dans cet appareil ?
- c) citer trois unités utilisées dans la mesure du vide. Laquelle est l'unité dans le système international ?
- d) citer trois appareils permettant d'obtenir le vide.
- e) à l'aide de quel appareil peut-on mesurer le vide ?

2- On veut caractériser au MEB une couche d'un matériau **B**, déposée sur un substrat de verre. Une étude préliminaire de ce dépôt par XPS donne le spectre suivant (Figure 3) :

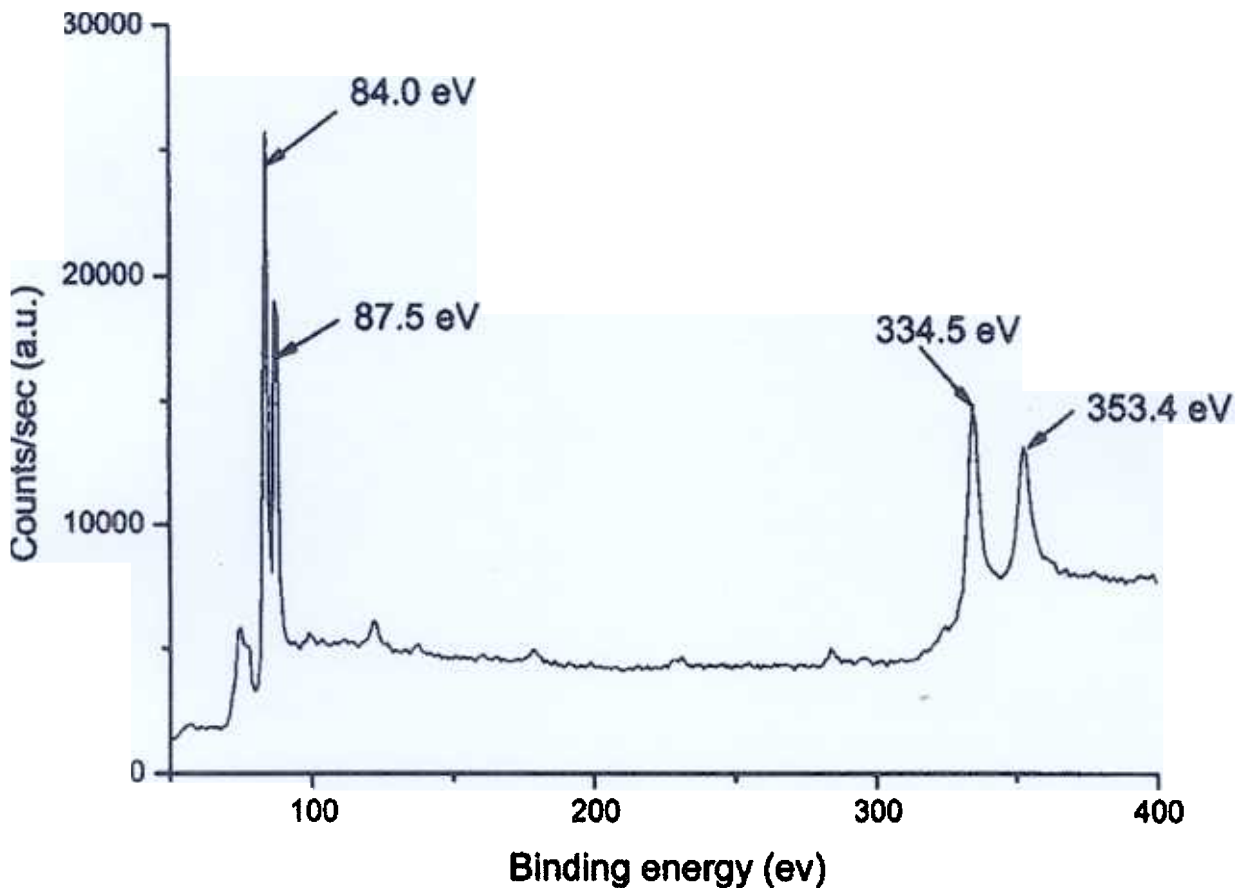


Figure 3

Les valeurs indiquées sur le graphe sont mesurées à $\pm 0,5$ eV.

a) avant d'effectuer l'analyse de la couche, celle-ci doit être propre. Comment procédez-vous ?

b) que signifie l'acronyme XPS ?

c) quelle est la nature chimique de ce dépôt B ?

Binding energy	Photopeak		Binding energy	Photopeak
87.2	Pb 5p _{3/2}		332.3	Tm 4p _{3/2}
84.0	Au 4f _{7/2}		333.0	Th 4f _{7/2}
84.0	Ba 4d _{3/2}		334.0	Au 4d _{5/2}
85.0	Th 5d _{5/2}		335.0	Pd 3d _{5/2}
86.0	Ba 4d _{5/2}		339.8	Yb 4p _{3/2}
86.9	Kr 3d _{5/2}		340.3	Pd 3d _{3/2}
87.7	Au 4f _{5/2}		342.0	Th 4f _{5/2}
88.2	Kr 3d _{3/2}		343.0	Ho 4p _{1/2}
			343.0	Zr 3p _{1/2}
			349.0	Sm 4s
			353.0	Au 4d _{3/2}
			357.2	Sr 3s
			358.3	Hg 4d _{5/2}

d) quelles sont les diverses informations que peut donner le MEB ?

e) les comparer avec celles obtenues par XPS ?

3- Cristallographie.

Le matériau B, de masse molaire 196,96 g.mol⁻¹, cristallise dans le système cubique. Un diagramme de diffraction de rayons X est réalisé à la longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Il conduit à des pics de diffraction mesurés aux angles indiqués dans le tableau ci-dessous.

2 θ	38,18	44,38	64,56	77,54
(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)

a) après avoir rappelé la relation de Bragg, calculer les distances réticulaires correspondant aux plans (hkl) donnés.

Les positions des atomes du matériau B dans la maille élémentaire sont :

$$0,0,0 \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$$

b) préciser le type de réseau et représenter le plan (1,1,1).

c) indiquer les atomes tangents et en déduire le rayon atomique du matériau B. Justifier par le calcul que le paramètre de maille est $a = 4,0782 \text{ \AA}$

d) calculer la masse volumique.