

Épreuve écrite du concours n° 2018-AI-CE-02

Durée : 2 heures

L'utilisation de calculatrice programmable, smartphone, et autre appareil informatique est interdite. Une calculatrice non programmable est autorisée. Aucun document n'est autorisé.

Les exercices sont indépendants les uns des autres et peuvent être abordés dans l'ordre souhaité par le candidat. L'épreuve écrite est notée sur 20 points, le barème correspondant à chaque exercice est précisé. Enfin, puisque notre laboratoire accueille des étudiants étrangers, la maîtrise de l'anglais est nécessaire. Pour tester votre anglais, la réponse des questions posées en anglais devra être rédigée également en anglais. L'énoncé de cette épreuve comprend 7 pages et 6 annexes.

I- Connaissance du laboratoire d'accueil (1 pt au total)

1. *Que veut dire IFSTTAR ? et de quels ministères dépend cet organisme de recherche ? **(1 pt)***
2. *Quels sont les laboratoires dans le département GERS ? Citez quelques thématiques de recherche du laboratoire SRO qui propose le poste d'AI. **(1 pt)***

II- Analyse par diffraction de rayons X : connaissances techniques (8 pts au total)

3. *Vous allez travailler sur des prélèvements de sols urbains de la photo 1. Il s'agit d'un sol multi-composant issu d'une friche industrielle où une excavation a été réalisée jusqu'à 3 mètres de profondeur pour mettre en place des fondations. L'objectif est de caractériser le cortège minéralogique de ce sol qui est livré humide en big-bag d'une tonne. Comment réaliser la préparation du sol pour une analyse par diffraction des rayons X sur poudre qui soit représentative de ce sol? Essentiellement deux solutions existent, les expliquer. Si vous ne savez pas comment réaliser cette préparation de manière exacte, comment obtenir les informations sur la méthode à appliquer? Vous avez plusieurs possibilités et vous devez lister toutes les sources d'informations que vous connaissez **(1,5 pt)***

Photo 1 – Sol urbain prélevé. Le manche de la pelle de prélèvement donne une idée de l'échelle des composants du sol.



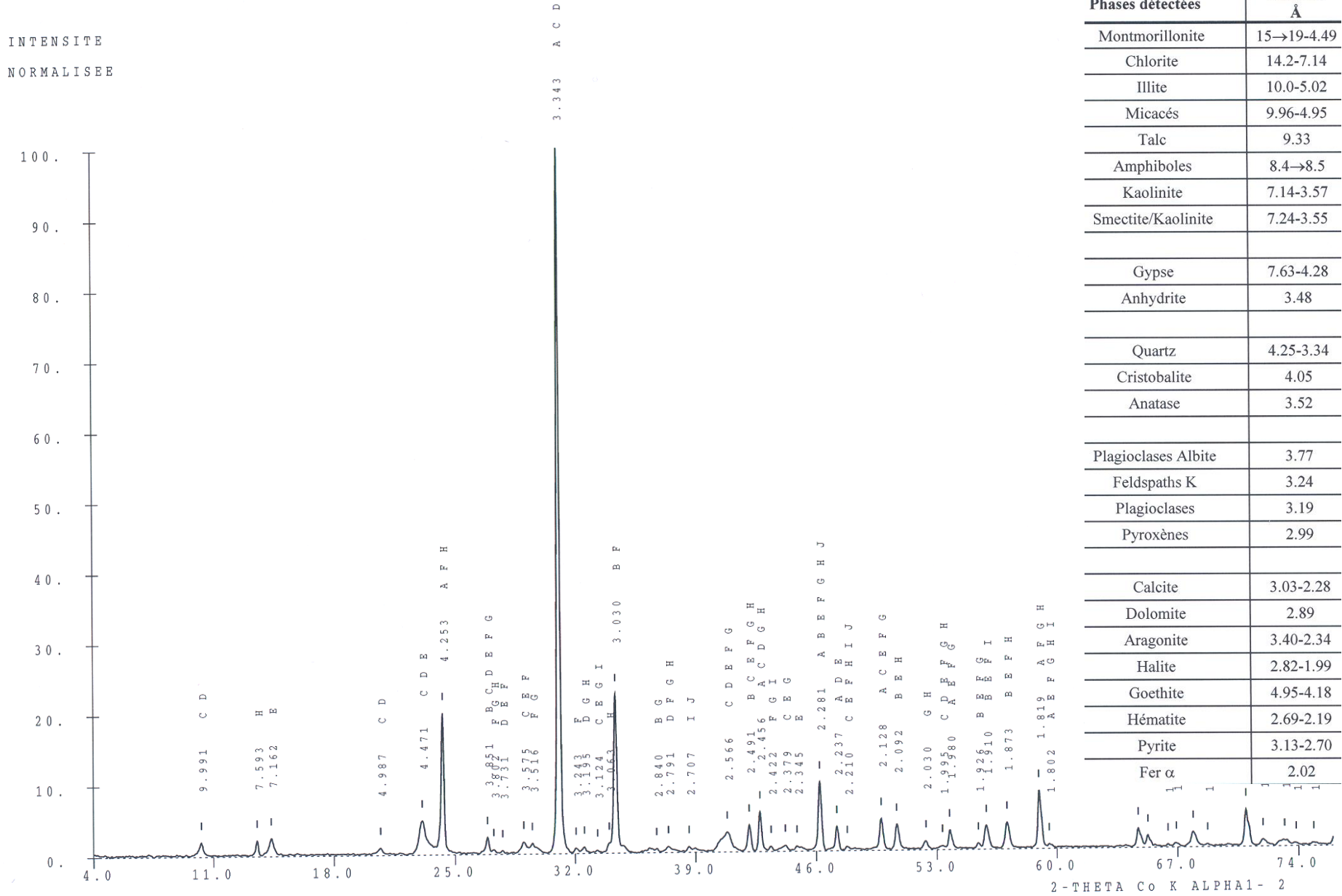
4. Vous devez maintenant réaliser l'analyse par diffraction de rayons X sur poudre de votre échantillon de sol. Pourquoi le sol doit-il être broyé pour réaliser l'analyse ? (0,5 pt)
5. Expliquez le principe de la diffraction de rayons X et décrivez les différents éléments qui constituent un diffractomètre en vous aidant de la photo 2. (2 pts)

Photo 2 – Diffractomètre du laboratoire



6. Cet appareil est équipé d'un tube à rayons X avec une anode au cobalt ($\lambda = 1.78 \text{ \AA}$). Vous devez comparer les résultats obtenus avec des analyses réalisées sur le même sol dans un autre laboratoire dont le diffractomètre est composé d'un tube à rayons X muni d'une anode au cuivre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Peut-on comparer directement les diffractogrammes ? D'où vient la différence entre les diffractogrammes et quelle procédure doit-on mettre en oeuvre pour les comparer ? Quelle relation allez-vous utiliser ? (1 pt)
7. Le sol à analyser présente des argiles cristallisant sous forme de feuillets qui correspondent aux plans cristallographiques (00l). Une des propriétés de ces argiles est de gonfler en présence d'eau. L'eau se place entre les feuillets induisant un écartement de ces derniers. Comment cet écartement se traduit-il sur les diffractogrammes pour des essais réalisés à différentes humidités relatives ? (0,5 pt)
8. Le diffractogramme du sol à étudier est donné sur la photo 3. Il est obtenu après différents traitements informatiques (normalisation sur la raie majeure, élimination du bruit de fond, et application d'une fonction de lissage et repérage des raies) pour faciliter son exploitation. Pouvez-vous identifier au moins 6 phases présentes dans le sol ? Quelles autres informations sont susceptibles d'apporter le diffractogramme ? (1,5 pts)
9. Comment peut-on quantifier les phases minérales présentes dans un sol à partir d'un diffractogramme de rayons X sur poudre ? (1 pt)

Photo 3 – Diffractogramme de rayons X sur le sol urbain

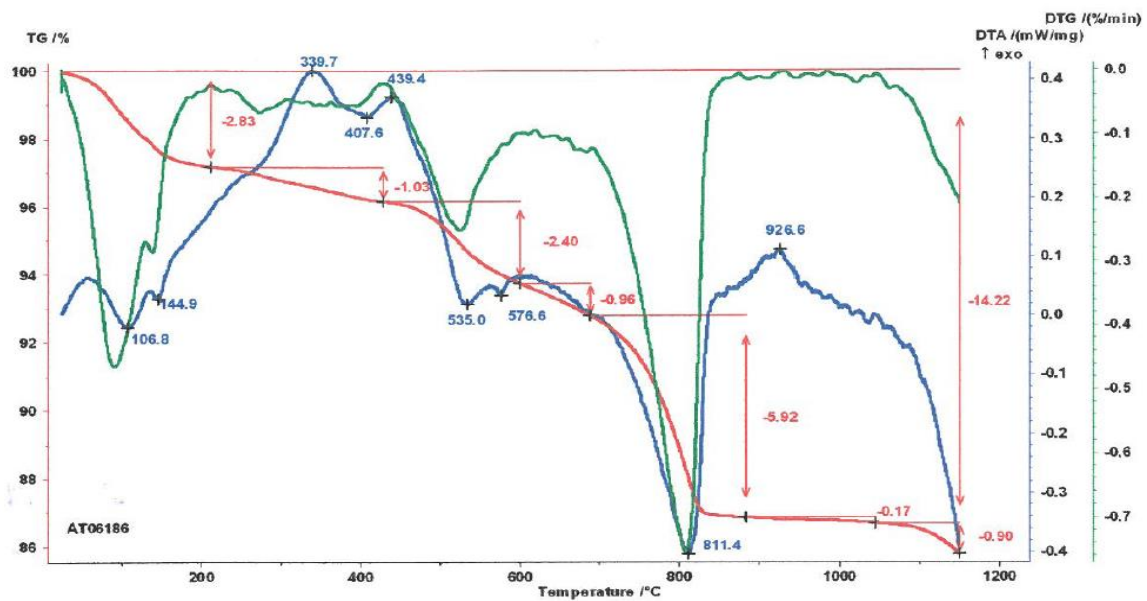


III- Analyse thermique par ATD ATG: connaissances techniques (5 pts au total)

The urban soil previously tested is also characterized by thermal analysis. A few milligrams of soil is heated continuously in oven until 1200°C. After burning at 1200°C, the loss of ignition (ou 'perte au feu') is measured.

During the increase of temperature, minerals, amorphous material or organic matter in soil are going to loose gradually weight when water or CO₂ is released during the drying and then the calcination. The red curve shows this loss mass (this is the thermogravimetric curve) and the green one is the differential curve calculated from the red one. The blue curve refers to differential thermal analysis (or DTA): the quantity of energy consumed by oven to reach each temperature on the curve is compared to the one consumed when a reference material is analysed (this reference may be corundum with the formula $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ because such material is stable with no chemical reaction until 1200°C).

Photo 4 – Results of thermal analysis on urban soil



Hygroscopic water is lost between 20-200°C (the loss of absorbed water on soil particles is generally around 80/90°C and the loss of water absorbed in the interlayer space of clay observed by XRD goes until 100/200°C). The peak at 339.7 °C is attributed to the decomposition of the organic matter whom quantity is estimated at 1% mass and the peak at 439°C is probably related to the oxidation of pyrite in trace quantity.

The loss of structural water represents the loss of (OH⁻) ions of the crystalline structure of kaolinite clay and it starts from 500°C (as it occurs in ceramic oven). The peak at 576°C is attributed to the presence of quartz. The carbonate (calcite CaCO₃ for example) is decomposed from around 800°C and the loss mass represents the loss of CO₂ during the carbonate decomposition (the same process occurs during the calcium oxide (lime) production).

10. What is the significance of some peaks on the blue curve at particular temperature pointed 'up' or 'down'? **(0,5pt)**
11. Can you imagine what it can happen at 926°C where the blue curve presents a peak but no loss of mass is observed? How can you find the answer or validate your hypothesis? **(0,5 pt)**
12. Calculate from the results of thermal analysis the quantity of kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{O}_5)(\text{OH})_4$ and calcite CaCO_3 in the urban soil sample (Al : 26.98 g/mol, Si 28.08 g/mol, Ca 40 g/mol, C 12g/mol, O 16g/mol). In order to help you, calculate the molar weight of kaolinite and calcite, then identify the product of the thermal decomposition of calcite and kaolinite (chemical reaction) and which is the stoichiometry of the reaction **(3 pts)**

IV- Mise en situation professionnelle : métrologie, qualité et hygiène et sécurité dans un laboratoire (6 pts au total)

Vous avez la responsabilité d'une salle de physico-chimie où se trouve le matériel présenté sur la photo 5 et la photo 6. Vous devez assurer le suivi métrologique des matériels présents dans la salle, mettre en place un plan qualité de la salle ainsi que les mesures d'hygiène et de sécurité nécessaires pour la réalisation de manipulations en chimie des matériaux.

- 13. Donner une définition simple de ce que veut dire pour vous 'la métrologie dans un laboratoire de physico-chimie'. Quels sont les équipements sur les photos 5 et 6 qui doivent faire l'objet d'un suivi métrologique et en quoi consiste-t-il a minima ? (attention : on ne vous demande pas d'être un métrologue mais d'avoir les notions de base et certains réflexes) **(1 pt)***
- 14. Que pouvez-vous dire au sujet du management de la qualité à l'IFSTTAR ? Plus largement que savez-vous des différents systèmes de management de la qualité ? **(0,5 pt)***
- 15. La salle d'essais en physico-chimie des matériaux dont vous êtes responsable est munie d'un plan qualité. On y fait entre autres, des prestations d'essais pour des clients extérieurs comme des mesures de la teneur en eau des sols, des mesures de la teneur en matière organique des sols, des dosages colorimétriques... Que va-t-on trouver dans le plan qualité qui décrit le fonctionnement de la salle et permet d'assurer la 'qualité' des essais réalisés pour un client ? **(1 pt)***
- 16. Dans le cadre de ce plan qualité, vous devez élaborer une fiche d'essai concernant la mesure de la teneur en eau d'un sol. Cette fiche doit être formalisée et transmise au responsable d'essais et archivée dans un dossier de prestation d'essai pour un client. Lister les rubriques et éléments qui doivent être mentionnés **(1 pt)***
- 17. En termes d'hygiène et sécurité, quels sont les moyens à votre disposition dans la salle si vous regardez les photos 5 et 6 ? Quels sont les moyens de protection que vous ajouteriez dans cette salle pour travailler sur des matériaux naturels de type béton, argile ou nanosilice que vous préparez en vue de leur caractérisation (ou analyse) par diffraction de rayons X ? Quels risques pour la santé ces matériaux peuvent-il représenter ? **(1,5 pt)***
- 18. Vous devez réaliser un dosage de la matière organique dans un sol meuble prélevé à 1 mètre de profondeur à l'aide de la norme NF P94-055 en Annexe 1. Le sol testé a la composition minéralogique suivante : calcite 80%, quartz 10%, pyrite (sulfure de fer) 5%, wustite (oxyde de ferII) 5%. Quelles sont les équipements dans la salle sur la photo 5 et 6 à utiliser pour réaliser cette analyse en toute sécurité ? Si tous les équipements nécessaires à vous protéger ne sont pas réunis dans la salle, lister les moyens de protection à ajouter. Pour cela, aidez-vous des fiches de données de sécurité fournies en Annexe et de vos connaissances en chimie compte tenu de la minéralogie du sol. **(1 pt)***

Photo 5 – Salle de laboratoire



Photo 6 – Salle de laboratoire



Annexe 1 - Norme 'détermination de la teneur pondérale en matières organiques d'un sol' - NF P94-055

Annexe 2 - Fiches de données de sécurité de la Diphénylamine

Annexe 3- Fiches de données de sécurité de l'acide orthophosphorique 85%

Annexe 4 - Fiches de données de sécurité de l'acide sulfurique 95-97%

Annexe 5 - Fiches de données de sécurité du dichromate de potassium

Annexe 6 - Fiches de données de sécurité du sulfate de fer et d'ammonium