

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR**PEINTURES, ENCRE, ET ADHÉSIFS****SCIENCES PHYSIQUES**

Durée : 3 h 00

Coefficient : 3

La clarté des raisonnements et la qualité de la rédaction interviendront pour une part importante dans l'appréciation des copies.

Document à rendre avec la copie : page 8/8

Matériel autorisé :

Calculatrice conformément à la circulaire n°99-186 du 16/11/1999

Sont autorisées toutes les calculatrices de poche, y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimantes.

Le candidat n'utilise qu'une seule machine sur la table. Toutefois, si celle-ci vient à connaître une défaillance, il peut la remplacer par une autre.

Afin de prévenir les risques de fraude, sont interdits les échanges de machines entre les candidats, la consultation des notices fournies par les constructeurs ainsi que les échanges d'informations par l'intermédiaire des fonctions de transmission des calculatrices.

Tout autre matériel est interdit

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.

Ce sujet comporte : 8 pages numérotées de 1/8 à 8/8.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE

(17 points sur 60)

Le Calcium

Le calcium avec 4,1% en masse est le cinquième élément le plus abondant dans l'écorce terrestre. Il se trouve principalement dans les roches calcaires sous forme de carbonate (CaCO_3). Le métal calcium est blanc argenté et cristallise dans le système Cubique Faces Centrées.

Données : Masse molaire atomique du calcium $\text{Ca} = 40,1 \text{ g.mol}^{-1}$
 Masse molaire atomique de l'oxygène $\text{O} = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$
 Masse molaire atomique de l'hydrogène $\text{H} = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$
 Nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 Rayon atomique du calcium $r_a = 197,4 \text{ pm}$.

I. Le métal Calcium.

1. Donner la configuration électronique de l'atome de Calcium (${}_{20}\text{Ca}$) dans son état fondamental ainsi que dans son premier état excité. Dans la classification électronique des éléments, à quelle famille chimique appartient le calcium ?
2. Représenter une maille du cristal métallique.
3. Calculer le nombre z d'atomes présents dans une maille cristalline.
4. Soit a la longueur de l'arête d'une maille cristalline. Exprimer la valeur de a en fonction du rayon atomique du calcium (r_a). Calculer a .
5. Exprimer la masse volumique ρ du métal calcium en fonction de z , de a , du nombre d'Avogadro N_A , et de la masse molaire du calcium M .
Calculer ρ .
6. On appelle compacité d'un édifice cristallin le rapport du volume occupé par les atomes de la maille (considérés comme des sphères) au volume de la maille cristalline. On rappelle le volume d'une sphère $V = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3$
Montrer que pour le système cubique faces centrées du calcium $C = 0,74$.

II. Les oxydes de Calcium.

L'oxyde de calcium CaO s'obtient par calcination du carbonate de calcium ou éventuellement par combustion du métal.

1. Expliquer par une phrase en quoi consiste le procédé de calcination.
2. L'oxyde de calcium (usuellement appelé chaux vive) s'hydrate exothermiquement en donnant l'hydroxyde de calcium (ou chaux éteinte) selon la réaction suivante :



Cet hydroxyde basique est peu soluble dans l'eau ($s = 1,3 \text{ g.L}^{-1}$ à 25°C). Il est utilisé en agriculture pour augmenter le pH des terrains acides.

- 2.1. Écrire l'équation bilan de la dissolution de l'hydroxyde de calcium dans l'eau.
 - 2.2. Exprimer le produit de solubilité (K_s) de l'hydroxyde de calcium en fonction des concentrations en espèces dissoutes puis en fonction de la solubilité s .
 - 2.3. En déduire la valeur de K_s à 25°C .
 - 2.4. Calculer le pH d'une solution saturée en hydroxyde de calcium.
3. La chaux éteinte gâchée (c'est-à-dire trempée et malaxée dans de l'eau) avec du sable constitue un mortier qui peut faire prise au contact de l'air par carbonatation.
 - 3.1. Quel phénomène se produit-il lorsque l'on fait barboter du dioxyde de carbone dans de l'eau de chaux ?
 - 3.2. Établir l'équation bilan de la réaction se produisant lors du durcissement du mortier.

CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLÉCULAIRE

(19 points sur 60)

Étude d'un liant : le caparol ®

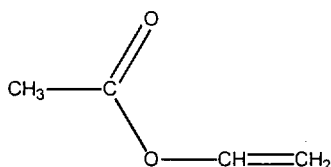
Le Caparol est un liant polyvinylique, vendu en émulsion aqueuse. Il est utilisé dans la formulation de certaines peintures et adhésifs aqueux. Il est obtenu par polymérisation radicalaire d'une émulsion d'acétate de vinyle.

Données :

Masse molaire du monomère acétate de vinyle $M=86 \text{ g.mol}^{-1}$.

I. Étude du monomère :

On donne la formule semi-développée de l'acétate de vinyle :



1. Identifier les deux fonctions chimiques présentes dans ce composé.

On s'intéresse à la réactivité de la fonction vinylique.

2. Action d'H-Br :

On fait subir à celle-ci l'action d'H-Br en présence de peroxyde (initiateur de radicaux), en milieu anhydre et en phase gazeuse.

2.1. Donner le produit de la réaction en précisant sa formule semi-développée.

2.2. Parmi les termes suivants, lesquels décrivent exhaustivement la réaction : addition, substitution, élimination, ionique, radicalaire ?

2.3. Quel grand chimiste associe-t-on généralement à ce type de réaction?

On s'intéresse maintenant à la réactivité du groupement acétate $\text{CH}_3\text{-COO-}$:

3. On introduit 5,1 g d'acétate de vinyle dans un ballon de 250 mL surmonté d'un réfrigérant. Une solution de 90 mL de potasse éthanolique (KOH) (mélange d'eau et d'éthanol) à 2 mol.L^{-1} est ajoutée. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant une heure.
 - 3.1. Donner les formules semi-développées des produits de réaction.
 - 3.2. Ecrire l'équation de réaction.
 - 3.3. Quel type de réaction est ici mis en œuvre ?
 - 3.4. Justifier l'utilisation d'une solution éthanolique de potasse .

II. Phénomène de polymérisation

La polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle s'effectue en milieu aqueux en présence d'un peroxyde (ROOR).

1. Écrire l'équation de polymérisation de l'acétate de vinyle.
2. Nommer le polymère obtenu. S'agit-il d'un homo- ou copolymère ?
3. Représenter par un schéma clair, une fraction de la chaîne syndiotactique de ce matériau.

Par analyse en chromatographie à perméation de gel (ou d'exclusion stérique), l'échantillon synthétisé possède un degré de polymérisation moyen en nombre $\overline{DP}_n = 450$ et un indice de polymolécularité (ou polydispersité) $I_p = 2,3$.

4. Calculer les masses molaires moyennes en masse et en nombre du polymère étudié. On rappelle que I_p est le rapport de la masse molaire moyenne en poids (M_w) sur la masse molaire moyenne en nombre.

Pour l'élaboration de peintures et adhésifs, on synthétise un dérivé de ce polymère par action de la soude NaOH dans le méthanol CH_3OH . Cette transformation remplace un groupement acétate sur la chaîne du polymère par un groupement OH .

5. Représenter le motif de ce polymère modifié.
6. Nommer le polymère obtenu en supposant que la totalité des groupements acétates a été remplacée par des groupements OH.

PHYSIQUE (24 POINTS SUR 60)

EXERCICE 1 : UNE CENTRALE HYDROÉLECTRIQUE : (15.5 POINTS)

Le schéma 1 donné page suivante représente une centrale hydroélectrique où R est un réservoir de très large section rempli d'eau qui sera considérée comme un fluide parfait, et dont le niveau Z_0 est supposé constant. AC est une conduite de diamètre constant R_1 . Le point C est à l'air libre.

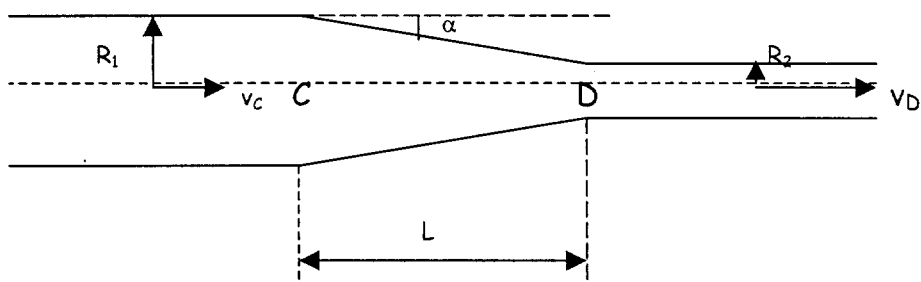
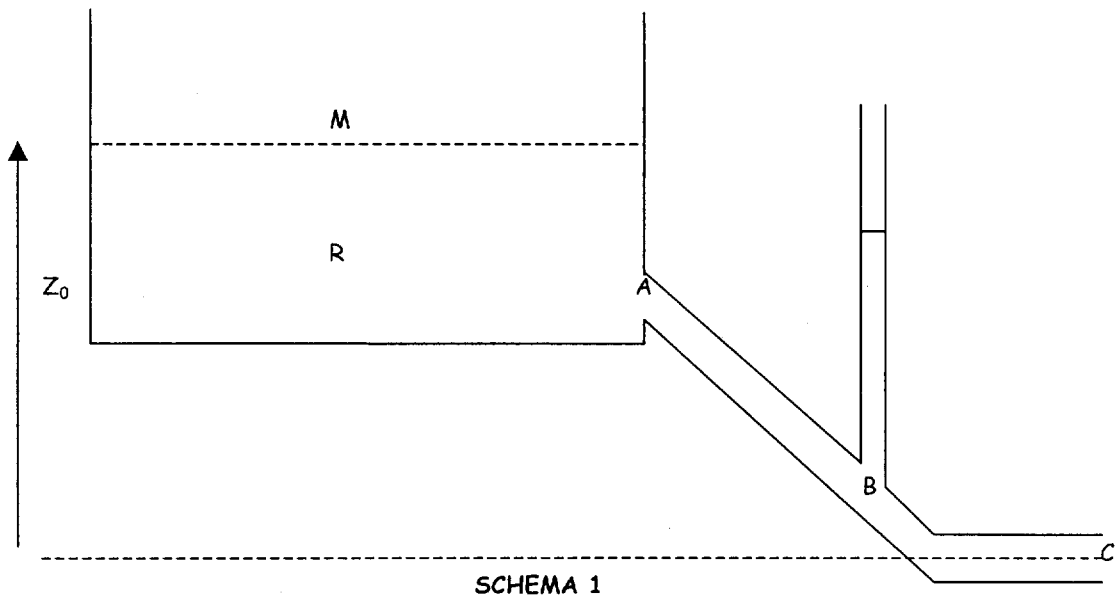
1. On donne l'équation de Bernoulli :

$$\rho v^2/2 + \rho g z + P = \text{cste.}$$

ρ (en kg.m^{-3}) est la masse volumique du fluide
 v (en m.s^{-1}) est la vitesse
 z (en m) est la cote
 P (en Pa) est la pression
 $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$ est l'intensité du champ de pesanteur.

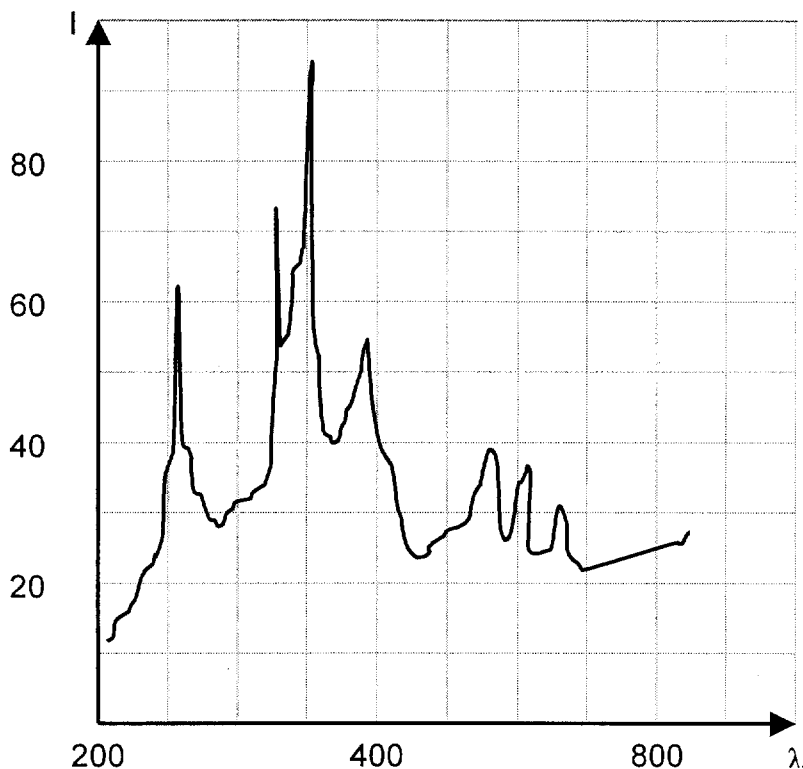
- 1.1. Donner la signification de chaque terme de l'équation.
 1.2. Écrire l'équation précédente de façon à ce qu'elle traduise des hauteurs.
2. En appliquant le théorème de Bernoulli entre les points M et C, montrer que l'expression de la vitesse v_C de l'eau à la sortie de la tuyère est $v_C^2 = 2 g z_0$. Le point C est pris comme origine des cotes z .
 Calculer la valeur de v_C .
3. Exprimer et calculer le débit volumique q_v et le débit massique q_m dans la conduite AC en prenant la valeur $v_C = 28 \text{ m.s}^{-1}$.
4. Un tube est placé en B en liaison avec la conduite. Le point B est situé à 5 m au dessus du point C.
 4.1. En appliquant le théorème de Bernoulli entre les points B et C, donner l'expression de la pression au point B.
 4.2. Calculer P_B . Conclure.
5. En réalité et pour accélérer la circulation d'eau à l'entrée de la turbine, on diminue la section de la conduite (schéma 2 page suivante) de telle sorte que la vitesse de l'eau soit multipliée par 16. Pour cela, la conduite comporte un convergent caractérisé par l'angle α
 5.1. Montrer que l'expression littérale reliant R_1 , R_2 , v_C et v_D est $R_1^2 / R_2^2 = v_D / v_C$.
 5.2. Calculer R_2 .
 5.3. Calculer R_1 - R_2 en fonction de L et α . En déduire la longueur L .

Données numériques : $z_0 = 40 \text{ m}$; $R_1 = 5,0 \text{ m}$; $\alpha = 15^\circ$; $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$; $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$;
 la pression atmosphérique est $P_A = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$.



EXERCICE 2 : TUNNEL À U.V. (8.5 points)

- 1 Un tunnel à U.V. est composé d'une lampe dopée en halogénures dont le spectre d'émission est le suivant (en abscisse : λ en nm ; en ordonnée : Intensité émise en pourcentage) :



- 1.1. Parmi les termes suivants, comment qualifier ce spectre : discret, continu ou spectre de raies ?
- 1.2. Quels domaines d'ondes couvre ce spectre ?
- 1.3. Expliquer qualitativement à quoi correspond un minimum sur ce spectre.
- 1.4. A l'aide d'un filtre on sélectionne certaines longueurs d'onde dans ce tunnel à U.V. Pour une longueur d'onde $\lambda_0 = 352$ nm, déterminer la fréquence et la période correspondante.
- 2 On utilise ensuite un réflecteur parabolique qui réfléchit toutes les ondes électromagnétiques produites par la source selon la direction de l'axe $x'x$ (voir figure 1 de l'annexe). On place ensuite un réflecteur plan sélectif qui réfléchit seulement les U.V. et laisse passer les I.R. .
- 2.1. Tracer sur la figure de l'annexe à rendre avec la copie les trajets des U.V. en bleu et des I.R. en rouge.
- 2.2. Placer sur cette figure la position du matériau qui doit recevoir les U.V.
- 3 Calculer l'énergie reçue par une surface de 1 cm^2 durant 5 s pour une lampe de puissance 1 W .

ANNEXE à rendre avec la copie

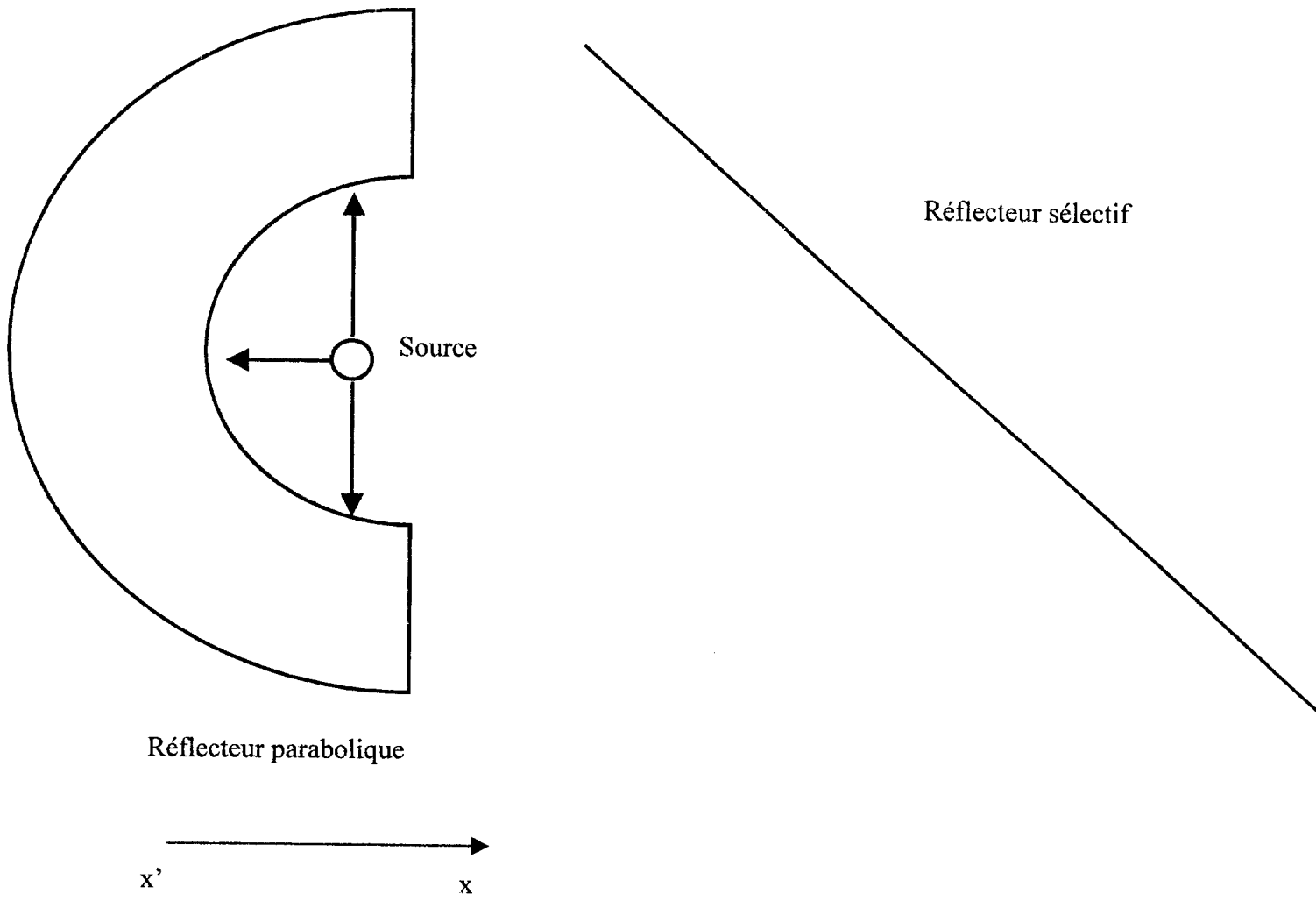


Figure 1