



SERVICES CULTURE ÉDITIONS  
RESSOURCES POUR  
L'ÉDUCATION NATIONALE

**Base Nationale des Sujets d'Examens de l'enseignement professionnel**

**Campagne 2009**

Ce fichier numérique ne peut être reproduit, représenté, adapté ou traduit sans autorisation.

CRDP Aquitaine

**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.*

**CALCULATRICE AUTORISÉE**

*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.*

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

*Ce sujet comporte : 7 pages numérotées de 1/7 à 7/7.*

## Chimie générale et minérale (22 points)

Depuis le début du XIX<sup>ème</sup> siècle, de nombreux pigments de synthèse contenant l'élément chrome ont été mis au point. Le chrome est en effet l'élément qui fournit le plus grand nombre de couleurs dans ses composés, d'où son utilisation dans les peintures.

Données à 298 K :

Numéro atomique du chrome :  $Z(\text{Cr}) = 24$

Masse atomique molaire :  $M(\text{Cr}) = 52 \text{ g.mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Produit ionique de l'eau:  $K_e = 10^{-14}$

Produit de solubilité de l'hydroxyde de chrome (III),  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$  :  $K_s = 10^{-31}$

Constante globale de formation du complexe  $[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$  :  $\beta_4 = 10^{30}$

### 1. Le chrome au degré d'oxydation 0

L'isotope naturel du chrome possède un noyau de 24 protons et 28 neutrons.

1.1. Donner le symbole chimique complet du chrome sous la forme  $\frac{A}{Z}\text{X}$ .

1.2. Définir la notion d'isotope et donner un exemple d'isotopes.

1.3. Donner la configuration électronique du chrome à l'état atomique fondamental et justifier cette configuration électronique.

1.4. Le chrome est-il un élément de transition ? Justifier votre réponse.

### 2. Le chrome au degré d'oxydation +II et +III

2.1. Donner les configurations électroniques des ions chrome  $\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ .

Ces ions donnent avec de nombreux ligands des complexes colorés. Ainsi, dans l'eau, le cation  $\text{Cr}^{3+}$  donne le complexe  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]$  de couleur violette.

2.2. Donner le nom du complexe  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]$  ainsi que sa géométrie en utilisant la théorie VSEPR et en sachant que dans cette géométrie, tous les angles valent  $90^\circ$ .

2.3. Le cation  $\text{Cr}^{3+}$  donne avec les ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  un précipité d'hydroxyde de chrome (III) :  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ . Ce précipité se dissout en milieu basique et forme le complexe  $[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$ .

2.3.1. Donner les équations des réactions de formation de l'hydroxyde de chrome  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$  et du complexe  $[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$  à partir du cation  $\text{Cr}^{3+}$ . Indiquer les valeurs des constantes d'équilibre correspondantes notées  $K_1$  et  $K_2$  respectivement.

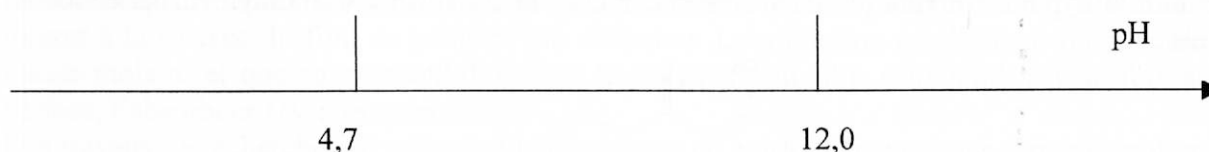
2.3.2. Écrire l'équation de la réaction formation du complexe  $[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$  à partir de l'hydroxyde de chrome (III). Montrer que la constante de cette réaction, notée  $K_3$ , est donnée par  $K_3 = \beta_4 \times K_s$ . Calculer  $K_3$ .

2.3.3. Lorsqu'on met l'hydroxyde de chrome (III) dans un milieu acide, il se dissout pour donner l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  hexahydraté. Comment peut-on qualifier l'hydroxyde de chrome (III) de par son comportement acido-basique ? Justifier votre réponse.

### 3. diagramme de prédominance :

On considère un litre de solution acidifiée de chlorure de chrome (III) à  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . On fait varier le pH de cette solution par ajout de soude ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{HO}^-$ ) concentrée. Cela permet de négliger l'effet de dilution.

3.1. Reporter et compléter sur votre copie le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH donné ci-dessous, en plaçant les espèces  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ .



3.2. A quel phénomène correspond la valeur  $\text{pH} = 4,7$  ?

3.3. Écrire la réaction correspondante et retrouver cette valeur de pH à partir de la constante d'équilibre.

### 4. Le chrome au degré d'oxydation +VI

Sur l'étiquette du flacon de dichromate de potassium solide hydraté, on trouve les pictogrammes de risques suivants :



(a)



(b)

Donner la signification de chacun de ces pictogrammes.

### 5. Le chrome métal

Le chrome métallique cristallise dans une structure cubique centrée dont le paramètre de la maille est  $a = 2,88 \times 10^{-10} \text{ m}$ .

5.1. Dessiner la maille cristalline correspondante.

5.2. Déterminer le rayon  $r(\text{Cr})$  de l'atome de chrome.

5.3. Montrer que la compacité  $C$  de cette structure est indépendante du rayon  $r$  de l'atome de chrome. Calculer  $C$ . On assimilera les atomes à des sphères dures indéformables.

5.4. Déterminer la masse volumique  $\rho(\text{Cr})$  du chrome.

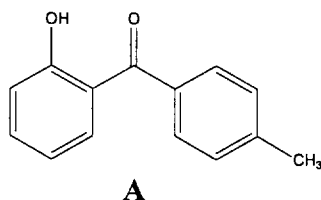
## Chimie organique et macromoléculaire. (14 points)

### Synthèse d'un absorbeur UV.

Les films de peinture sont fréquemment dégradés par les UV provenant du soleil, ceci se traduit entre autres par un jaunissement, une friabilité et une perte d'adhérence du film.

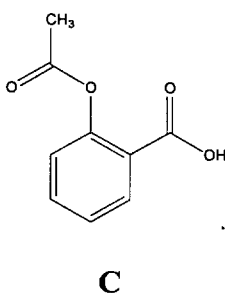
Pour remédier à ce problème, on utilise des absorbeurs UV organiques (benzophénones...) ou minéraux ( $\text{TiO}_2$ , noir de carbone...). Ceux-ci absorbent les photons UV avant qu'ils n'interagissent avec les polymères présents dans le film de peinture.

On étudie la synthèse organique d'un absorbeur UV, le 2-hydroxy-4'-méthylbenzophénone **A** de formule :



Son activité d'absorbeur UV est principalement liée à l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre les groupements hydroxyle et carbonyle.

1. La synthèse débute à partir de l'acide salicylique **B** facilement disponible. L'acide salicylique réagit, en présence d'acide sulfurique (catalyseur), avec l'anhydride acétique pour donner l'acide acétylsalicylique **C** :



1.1. Donner le nom de cette réaction chimique.

1.2. Donner la formule semi-développée de l'acide salicylique **B**.

1.3. Quel est le nom commun de l'acide acétylsalicylique ? Donner sa principale application.

2. L'acide acétylsalicylique est transformé en chlorure d'acétylsalicyloyle **D** (chlorure d'acyle) en présence de chlorure de thionyle  $\text{SOCl}_2$ . Cette réaction se produit avec un fort dégagement gazeux et sans solvant.

- 2.1. Écrire l'équation bilan de cette réaction.
- 2.2. Donner la formule chimique du ou des gaz dégagés lors de la réaction.

3. Le chlorure d'acétylsalicyloyle est ensuite additionné à du toluène  $C_6H_5-CH_3$  en présence de trichlorure d'aluminium  $AlCl_3$ . Il se forme alors deux isomères **E** et **F**.

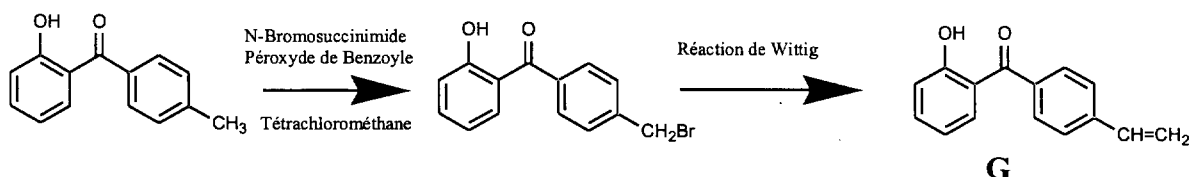
- 3.1. Donner le nom de cette réaction chimique.
- 3.2. Donner la formule semi-développée des composés **E** et **F**. Expliquer leur formation préférentielle.
- 3.3. Quel composé **E** ou **F** sera utilisé pour la poursuite de la synthèse ?

4. Obtention de l'absorbeur UV :

- 4.1. Quel est le type de réaction qui permet, à partir du composé précédent, d'obtenir le 2-hydroxy-4'-méthylbenzophénone **A** ? Proposer un mode opératoire en précisant les différentes étapes de cette synthèse.
- 4.2. Écrire l'équation bilan de la réaction chimique.

L'absorbeur UV ainsi fabriqué possède quelques inconvénients majeurs. En particulier, il peut migrer à la surface du film de peinture par diffusion. La migration est d'autant plus rapide que sa masse molaire et que sa compatibilité avec le polymère du film sont faibles. Une fois arrivé en surface, l'absorbeur UV s'évapore.

Des travaux de recherche ont préconisé la fabrication de benzophénones sous forme de polymères. Le 2-hydroxy-4'-méthylbenzophénone subit une série de deux réactions pour aboutir à un dérivé vinylique **G** utilisé pour cette polymérisation :



5. La réaction de polymérisation de **G** est effectuée dans le trichlorométhane à  $70^\circ C$  à l'aide d'un amorceur radicalaire, l'AIBN. On obtient le poly 2-hydroxy-4'-vinylbenzophénone.

- 5.1. Il s'agit d'une polymérisation radicalaire du monomère vinylique. Citer deux autres types de polymérisation possibles.
- 5.2. Donner la définition du degré de polymérisation.
- 5.3. Représenter le motif du polymère ainsi obtenu. Repérer par une étoile \* la présence d'un carbone asymétrique dans le motif.
- 5.4. Cette présence peut entraîner la formation de polymères syndiotactiques, isotactiques et atactiques. Expliquer chacun de ces trois termes.
- 5.5. Comment expliquer la meilleure performance de l'anti UV sous forme de polymère par rapport au 2-hydroxy-4'-méthylbenzophénone ?

## PHYSIQUE (24 points)

### Exercice 1 : Tube de Venturi (11 points)

**Données numériques :**

$$\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg.m}^{-3}; g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}; p_{\text{atm}} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}; \rho_{\text{mercure}} = 13600 \text{ kg.m}^{-3}$$

Viscosité cinématique de l'eau  $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

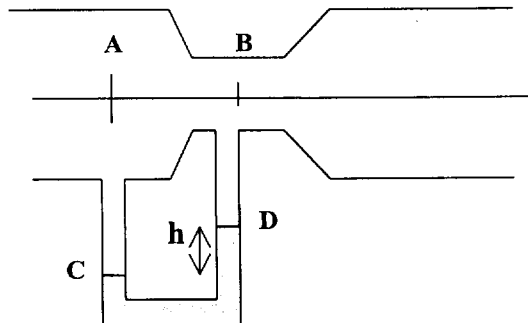
**Formules :**

Théorème de Bernoulli : 
$$\frac{p}{\rho_{\text{eau}} g} + \frac{V^2}{2g} + z = \text{cte}$$

Nombre de Reynolds : 
$$Re = \frac{V \cdot D}{\nu}$$

Débit volumique :  $Q_v = V \cdot S$

Afin de mesurer le débit d'eau dans une canalisation horizontale de diamètre  $D = 16 \text{ cm}$ , on intercale un tube de Venturi ( $D_A = 16 \text{ cm}$ ,  $D_B = 4,0 \text{ cm}$  au col). La différence de pression entre les points A et B est mesurée au moyen d'un tube en U dans lequel le fluide manométrique est du mercure. La dénivellation du mercure dans le tube en U est  $h = 0,40 \text{ cm}$ .



1. En considérant le fluide comme incompressible, donner une relation entre la vitesse  $V_B$  dans le col et la vitesse  $V_A$ . Quelle est la vitesse la plus élevée ?
2. En faisant l'hypothèse que l'eau est un fluide parfait et que toutes les pertes de charge sont négligeables, montrer en utilisant le théorème de Bernoulli que la pression au point A est supérieure à la pression au point B.

3. Montrer alors que la vitesse  $V_B$  dans le col vaut  $0,10 \text{ m.s}^{-1}$ . En déduire le débit d'eau  $Q_v$  dans la canalisation.

On utilisera la relation suivante :

$$p_A - p_B = (\rho_{\text{mercure}} - \rho_{\text{eau}}) \cdot g \cdot h$$

4. Calculer le nombre de Reynolds, en précisant si l'écoulement est laminaire ou turbulent dans chaque section.

## Exercice 2 : Opacité et brillant d'un film de peinture. (13 points)

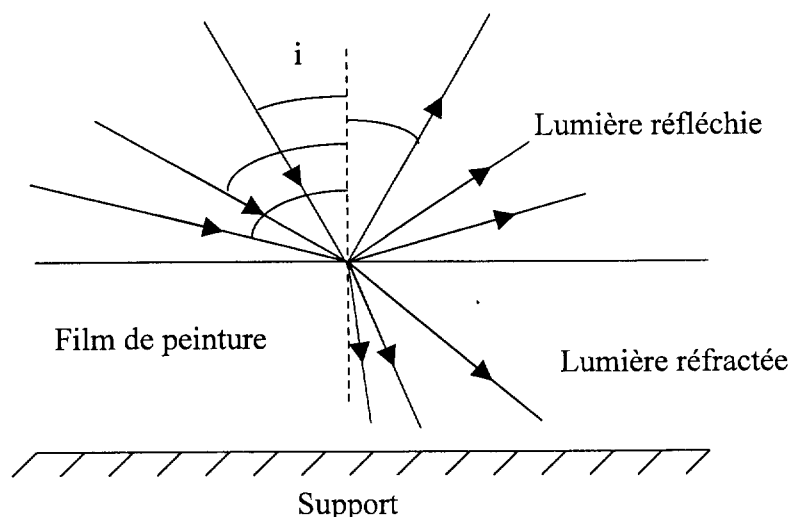
L'opacité et le brillant sont deux propriétés optiques essentielles des films de peinture. Ils dépendent des matières premières utilisées dans la formulation des peintures. On se propose d'étudier l'influence du pulvérulent et de la résine utilisés sur ces deux propriétés.

1. Lois de Snell-Descartes :

1.1. Rappeler les lois relatives aux phénomènes de réflexion et de réfraction de la lumière sur un dioptre plan. Placer sur un schéma simple et clair les différents rayons lumineux correspondants.

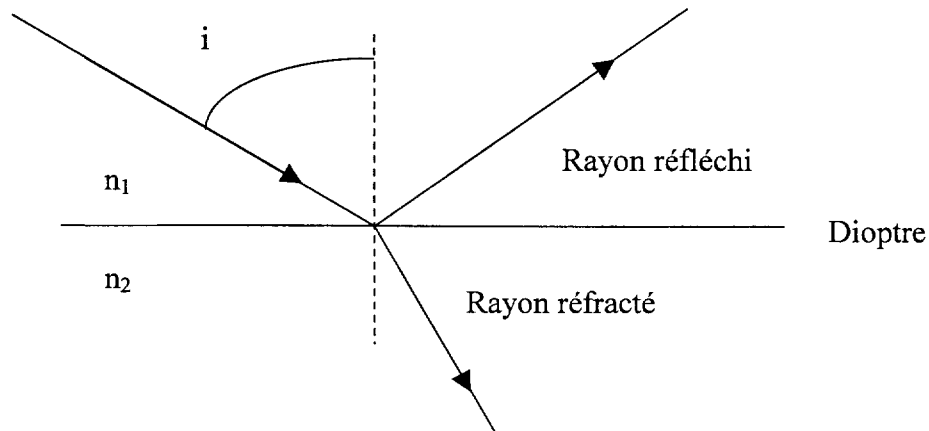
Un brillancemètre est un appareil permettant de mesurer le brillant d'un revêtement. Il mesure la quantité de lumière réfléchie dans la direction spéculaire pour trois angles d'incidence :  $20^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $85^\circ$ .

1.2. Un rayon lumineux arrivant sur un dioptre peut donc être réfléchi ou réfracté. Comment évolue le pourcentage de lumière réfléchi sur un film de peinture en fonction de l'angle d'incidence  $i$ ?





2. Outre la dépendance de la lumière réfléchiée en fonction de l'angle d'incidence, celle-ci dépend de la valeur relative des indices de réfractiions des différents milieux transparents traversés :



Sous incidence normale ( $i = 0^\circ$ ) le pourcentage de lumière réfléchiée est donné par la relation suivante :

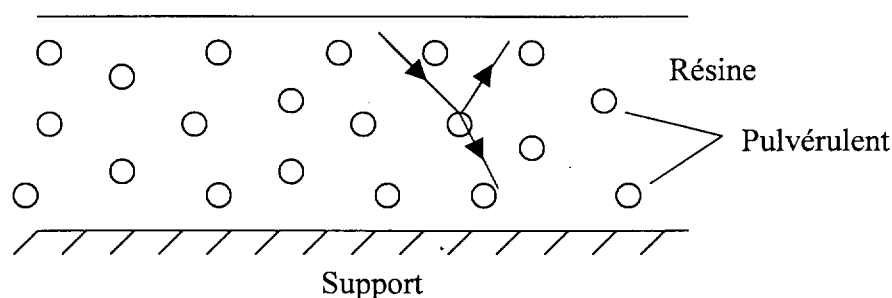
$$\% \text{ de lumière réfléchiée} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \times 100$$

2.1. Calculer le pourcentage de lumière réfléchiée sous incidence normale pour les trois revêtements suivants placés dans l'air ( $n_1 = 1$ ) :

- Verre ( $n_2 = 1,5$ )
- Diamant ( $n_2 = 2,4$ )
- Résine alkyde ( $n_2 = 1,55$ )

2.2. En déduire le revêtement le plus brillant.

3. On étudie ensuite la trajectoire de la lumière à l'intérieur d'un film de peinture composé uniquement d'une résine et d'un pulvérulent :



3.1. Déterminer le pourcentage de lumière réfléchiée à la surface d'un grain de pulvérulent pour les composé suivants sachant que l'on utilise une résine alkyde ( $n_1 = 1,55$ ) :

- $\text{TiO}_2$  (rutilé) :  $n_2 = 2,7$
- $\text{ZnO}$  :  $n_2 = 2$
- $\text{CaCO}_3$  :  $n_2 = 1,7$

3.2. En déduire le pulvérulent apportant la plus grande opacité au film de peinture.