



SERVICES CULTURE ÉDITIONS
RESSOURCES POUR
L'ÉDUCATION NATIONALE

**Ce document a été numérisé par le CRDP de Bordeaux pour la
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.

<p style="text-align: center;">BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR EUROPLASTIC</p>

SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUEES

Durée 3 heures

coefficient 3,5

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

Il est conseillé, pour chaque exercice, de lire attentivement l'ensemble du sujet avant de commencer sa résolution.

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 9 pages numérotées de 1/9 à 9/9.*

Document à rendre avec la copie :
Annexe 1page 8/9

CHIMIE (40 points)

EXERCICE n°1 : POLYÉTHYLÈNE ET COPOLYMÈRES (15 points)

On s'intéresse ici au polyéthylène et à ses copolymères EVA et ETFE.
Dans cet exercice, les trois parties A, B, C, sont indépendantes.

A. Le polyéthylène

Le polyéthylène PE est issu de la polymérisation de l'éthylène gazeux. Il est possible d'obtenir des macromolécules comportant peu ou beaucoup de ramifications suivant le procédé de polymérisation employé. Les propriétés du polyéthylène obtenu dépendent de la présence de ces ramifications. Le polyéthylène peut aussi être réticulé sous l'effet de rayons ionisants, on obtient alors le PER utilisé notamment dans la fabrication de conduites d'eau chaude.

Donnée : masse molaire du motif du PE $M_0 = 28,0 \text{ g.mol}^{-1}$

- Écrire l'équation de la réaction de polymérisation par addition de l'éthylène.
- Schématiser une chaîne macromoléculaire ramifiée.
- Attribuer au polyéthylène à chaîne ramifiée et au polyéthylène à chaîne peu ramifiée la bonne valeur des grandeurs physiques suivantes en utilisant le tableau qui figure en **annexe 1 à rendre avec la copie.**

Masse volumique : 935 kg.m⁻³ ou 960 kg.m⁻³

Taux de cristallinité : 70 % ou 80 %

Température de fusion : 120 °C ou 135 °C

- On sait également fabriquer du polyéthylène à très haute masse molaire, le PE UHMW (Polyéthylène Ultra High Molecular Weight). Calculer le degré de polymérisation moyen en nombre $\overline{D_{Pn}}$ d'un polyéthylène de masse molaire moyenne en nombre :

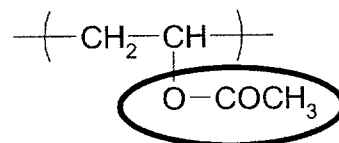
$$\overline{M_n} = 8,0 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$$

- Expliciter le terme réticulation.

B. Copolymère polyéthylène-acétate de vinyle : EVA

L'utilisation d'un comonomère tel que l'acétate de vinyle permet d'obtenir un polyéthylène plus souple et donc plus résistant aux chocs. Plus le taux d'acétate de vinyle dans le copolymère est élevé, plus le matériau devient souple.

- Le motif correspondant à l'acétate de vinyle est donné ci-contre. Dessiner l'enchaînement des atomes de la partie entourée en formule développée, de manière à faire apparaître toutes les liaisons entre atomes. Nommer la fonction chimique reconnue.



- Le taux de motif acétate de vinyle dans le copolymère peut être mesuré par spectrophotométrie infrarouge. Le spectre IR de l'EVA étudié est donné en **annexe 1 graphe 1**. Sur l'axe des abscisses est porté le nombre d'onde ν en cm^{-1} .
2.1. Nommer la grandeur physique A mesurée en ordonnée. Que signifie la valeur $A = 0$?

2.2. Repérer, par deux flèches portées sur le **graphe 1 en annexe 1**, les pics d'absorption correspondant aux groupes d'atomes suivants :

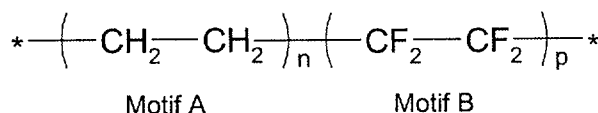
-CH ₂ -	Pic d'absorption à 2650 cm ⁻¹
-CO-(présent dans le motif acétate de vinyle)	Pic d'absorption à 3450 cm ⁻¹

- 2.3. Mesurer la valeur de la grandeur A à 2650 cm⁻¹, notée A₂₆₅₀.
- 2.4. Mesurer la valeur de la grandeur A à 3450 cm⁻¹, notée A₃₄₅₀ ; elle est caractéristique de la présence des motifs acétate de vinyle dans le copolymère.
- 2.5. En vous servant du **graphe 2 de l'annexe 1**, déterminer le pourcentage de motif acétate de vinyle dans le copolymère analysé.

C. ETFE

L'ETFE est un copolymère très employé dans l'architecture d'aujourd'hui. Ainsi le centre de natation des Jeux Olympiques 2008, baptisé Watercube, est composé de 3000 coussins en ETFE, gonflés d'air et teintés de bleu ; ils sont ajustés aux poutres métalliques porteuses.

1. L'ETFE est constitué des deux motifs qui apparaissent dans la formule ci-contre. Donner la formule semi-développée et le nom du comonomère de l'éthylène permettant de synthétiser l'ETFE.



2. En déduire la formule et le nom de l'homopolymère obtenu à partir de motifs B.
3. L'ETFE est un copolymère séquencé (ou copolymère bloc). Définir l'expression « copolymère séquencé ». Qualifier les propriétés physiques d'un copolymère séquencé par rapport à celles de chacun des homopolymères.

EXERCICE n°2 : LES POLYMÈRES ET LE FEU (25 points)

Dans notre environnement quotidien on trouve un nombre important d'objets en plastique inflammable : meubles, jouets, équipements électriques et informatiques. Ces plastiques, sans l'ajout de retardateurs de flamme, brûlent très facilement en dégageant de l'énergie thermique ainsi que des gaz toxiques.

Les parties A, B, C et D sont indépendantes.

A. Combustion des polymères.

50 % des victimes lors des incendies sont intoxiquées par les gaz de combustion.

1. La présence ou non de certains éléments chimiques dans le polymère va entraîner la formation de gaz différents lors de sa combustion.

- 1.1. Pour les macromolécules de polyamide, de polychlorure de vinyle et de polyester, dire quels sont les éléments chimiques qui les composent. On s'aidera pour cela du tableau 1.

C carbone	O oxygène	H Hydrogène
N Azote	Cl Chlore	S Soufre

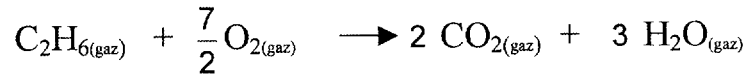
Tableau 1

- 1.2. Pour les trois polymères précités, en déduire la nature des gaz formés lors de leur combustion. On s'aidera pour cela du tableau 2.

CO Monoxyde de carbone	HCl Chlorure d'hydrogène	HCN Cyanure d'hydrogène
NH ₃ Ammoniac	C ₂ H ₃ Cl Chloroéthylène	SO ₂ Dioxyde de soufre

Tableau 2

2. Lorsque la température s'élève, les gaz produits par la combustion des matériaux s'enflamment à leur tour. L'embrasement devient généralisé et les gaz de combustion en brûlant produisent un afflux d'énergie thermique très important. Par exemple, les polyoléfines (polyéthylène, polypropylène...) brûlent en émettant des gaz comme de l'éthane entre autres. Ces gaz s'enflamment à leur tour en libérant de l'énergie thermique. La combustion de l'éthane est modélisée par l'équation suivante :



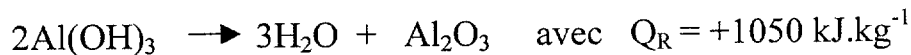
Calculer la chaleur de réaction Q_R (ou variation d'enthalpie de réaction) de la combustion de l'éthane à partir des énergies de liaison du tableau suivant.

liaison	Energie de liaison (kJ.mol ⁻¹)	liaison	Energie de liaison (kJ.mol ⁻¹)
H-H	432	C-H	410
H-Cl	428	C-C	348
H-O	460	C=C	612
H-N	388	C-O	356
O=O	494	C=O	795
Cl-Cl	240	C-Cl	327

B. Différents types de retardateurs de flamme

Un retardateur de flamme (RF) est un adjuvant qui, ajouté aux polymères, gêne ou stoppe sa combustion. Il en existe divers types avec des modes d'action différents.

1. Les retardateurs de flamme minéraux sont les plus utilisés. Le plus connu d'entre eux est le trihydroxyde d'aluminium ATH. L'ATH se décompose vers 200°C de façon endothermique selon l'équation suivante :



1.1. La décomposition libère-t-elle ou consomme-t-elle de l'énergie thermique ?

1.2. En déduire comment agit l'ATH pour retarder l'inflammation des matériaux plastiques.

2. Les retardateurs de flamme bromés constituent une autre famille d'ignifugeants très utilisée. Ainsi l'hexabromocyclododécane (ou HBCD) se trouve principalement dans le polystyrène expansé utilisé pour l'isolation des maisons. L'HBCD a été détecté en quantité non négligeable, dans l'air, dans les matières grasses animales, les coquillages, les œufs, le lait (y compris le lait maternel). Le tableau suivant donne quelques indications sur l'HBCD :

Nom	<i>Hexabromocyclododécane ou HBCD</i>
Masse molaire	<i>641,7 g.mol⁻¹</i>
Production en Europe (année 2000)	<i>9500 tonnes</i>
Solubilité dans l'eau	<i>0,0034 mg.L⁻¹ (le composé est soluble dans les graisses)</i>
biodégradabilité	<i>Non</i>
bioaccumulation	<i>Oui</i>
DL50 (souris)	<i>6,4 g.kg⁻¹</i>
Effet tératogène	<i>Non démontré</i>
Effet carcinogène	<i>Incertain</i>

2.1. Justifier, d'après le tableau, pourquoi on retrouve cette molécule dans les graisses animales.

2.2. Définir le sigle DL50. Que signifie l'unité de la DL50 ?

C. Les polymères chlorés

Les polymères chlorés, tel le PVC, sont auto extinguisbles grâce à la présence de l'élément chlore. On peut augmenter le taux de chlore d'un PVC par greffage d'atomes de chlore supplémentaires sur la macromolécule, on obtient alors un PVC surchloré (PVCC). Plus le taux de chlore d'un PVCC est grand, plus sa résistance au feu est importante.

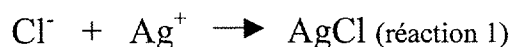
Cette partie porte sur le dosage du taux de chlore dans un PVC surchloré.

Une masse $m = 35,0$ mg de plastique est brûlée totalement dans un ballon hermétiquement fermé, contenant de l'eau, du peroxyde d'hydrogène et de la soude. On rajoute ensuite du nitrate de sodium, de l'acide nitrique et on amène à ébullition. On considère que la totalité du chlore présent dans le polymère se retrouve alors sous forme d'ions chlorure dans la solution, appelée solution S.

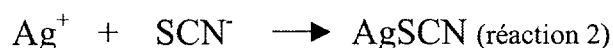
Donnée : masse molaire $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

On dose alors les ions chlorure présents dans la solution par la méthode suivante :

- 1^{ère} étape : on ajoute à la solution S, contenant les ions chlorure, 25,0 mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent en excès, contenant les ions argent Ag^+ à la concentration de $0,0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'équation de la réaction est :



- 2^{ème} étape : les ions argent introduits en excès sont alors dosés par une solution de thiocyanate de potassium contenant les ions thiocyanate SCN^- à $0,0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'équivalence est repérée par un changement de couleur due à la présence d'un indicateur coloré. L'équivalence est atteinte lorsqu'on a versé 11,2 mL de la solution titrante. L'équation du dosage est :

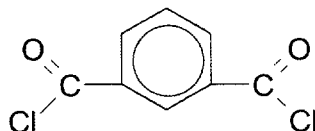
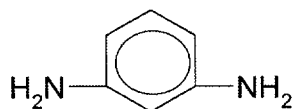


1. Calculer la quantité n_0 (en mol) d'ions argent introduite dans la solution analysée lors de l'étape 1.
2. Calculer la quantité n_1 (en mol) d'ions argent qui n'a pas réagi lors de réaction et qui est dosée par les ions thiocyanate lors de la réaction 2.
3. En déduire la quantité n_2 (en mol) d'ions argent qui a réagi avec les ions chlorure lors de la réaction 1.
4. En déduire la quantité n_3 d'ions chlorure contenue dans la solution S.
5. Calculer le pourcentage (en masse) de chlore contenu dans le PVCC analysé.

D. Des fibres plastiques à haute résistance au feu

Les vêtements des pompiers, des pilotes d'avion ou de formule 1 sont fabriqués à partir de fibres plastiques thermostables. Les polyaramides ou polyamides aromatiques font partie de cette catégorie.

Un polyaramide peut être obtenu par polymérisation par condensation avec les deux monomères suivants :



1. Écrire l'équation correspondant à la réaction de polymérisation par condensation, sachant qu'un des produits de la réaction est le chlorure d'hydrogène HCl. On fera apparaître la formule semi développée du polymère obtenu.
2. D'après la formule semi-développée trouvée à la question 1, justifier les termes « polyamide » et « aromatique »

PHYSIQUE (20 points)

EXERCICE n°1 : ÉTUDE THERMIQUE DES PLASTIQUES (11 points)

Les parties A et B sont indépendantes.

A. Caractéristiques thermiques

Le tableau suivant affiche certaines caractéristiques thermiques de différents matériaux.

matériau	Masse volumique ρ (kg.m^{-3})	Capacité thermique massique c_p ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Conductivité thermique λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Coefficient de dilatation linéaire (K^{-1})
Béton	2300	960	1.20	10.10^{-5}
Cuivre	8940	380	390	17.10^{-6}
Polychlorure de vinyle	1380	1200	0.16	$0,7.10^{-4}$

On rappelle que :

- la diffusivité thermique D en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ d'un matériau est définie par $D = \frac{\lambda}{\rho.c_p}$

- le flux de chaleur Φ (W.m^{-2}) traversant une cloison d'épaisseur e par conduction est donné par : $\Phi = \frac{\lambda}{e}.\Delta T$, ΔT étant la variation de température d'un côté à l'autre de la cloison.

- Quel est le matériau dont le volume augmente le plus lorsque la température augmente ? Justifier.
- Pour quel matériau apporte-t-on le plus d'énergie thermique afin que sa température augmente de 10°C , pour une même masse ? Expliquer.
- Calculer la diffusivité thermique du cuivre et du polychlorure de vinyle.
- Un matériau est un bon isolant thermique si le phénomène de conduction thermique y est réduit le plus possible. On considère deux cloisons, l'une faite d'une épaisseur de 20 cm de béton, l'autre faite de 4 cm de polychlorure de vinyle. Expliquer laquelle présente les meilleures qualités d'isolation.

B. Courbes de dilatation

On observe en annexe 2 les courbes dites PVT de deux polymères A et B. Ces courbes donnent les variations du volume spécifique (volume massique) en fonction de la température à une pression donnée.

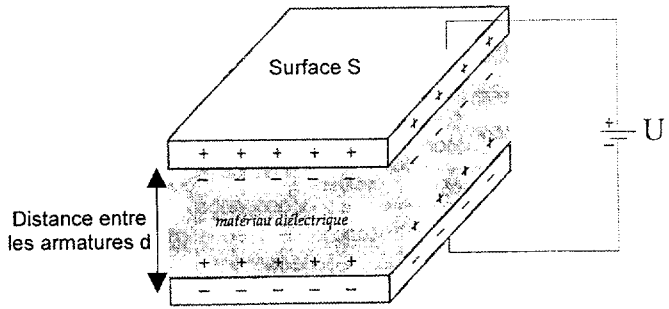
- Dire quel est du polymère A ou B celui qui a une structure semi cristalline. Justifier.
- Déterminer la température de transition vitreuse à la pression $P = 1$ bar pour le polymère amorphe.
- Donner la relation entre la masse volumique d'un matériau donné et son volume spécifique.
- Calculer la masse volumique des polymères A et B à la pression $P = 1$ bar et à la température $\theta = 50^\circ\text{C}$. En déduire leurs densités respectives.
- Proposer alors un test simple permettant de distinguer les deux polymères A et B.

EXERCICE n°2 : PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DES PLASTIQUES (9 points)

Un condensateur plan est constitué de deux plaques métalliques, les armatures, séparées par un isolant appelé diélectrique. Le diélectrique est souvent un matériau plastique.

Branché à un générateur de tension, le condensateur se charge électriquement, c'est-à-dire que des charges électriques s'accumulent sur les deux armatures.

Le tableau suivant donne les caractéristiques de quelques diélectriques plastiques :



Nom du polymère	Permittivité relative ϵ_r	Facteur de dissipation $\tan \delta$
polycarbonate	3,0	0,01
polypropylène	2,2	0,0002
polyuréthane	3,5	0,003

1. La capacité C (en farad F) d'un condensateur plan est définie par :

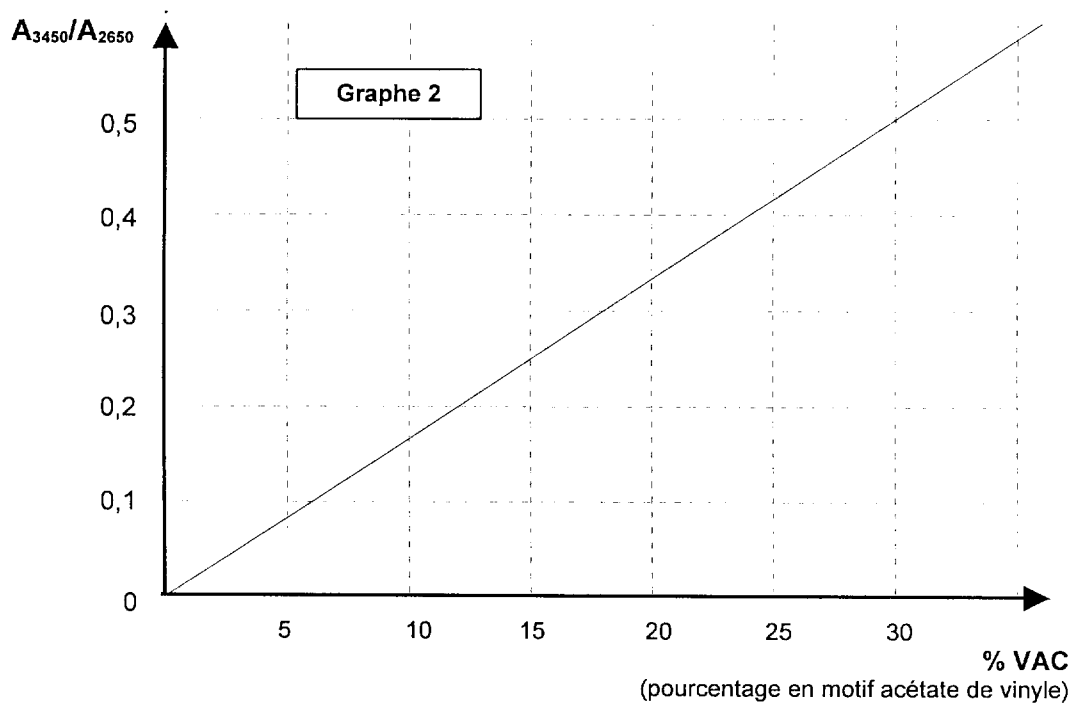
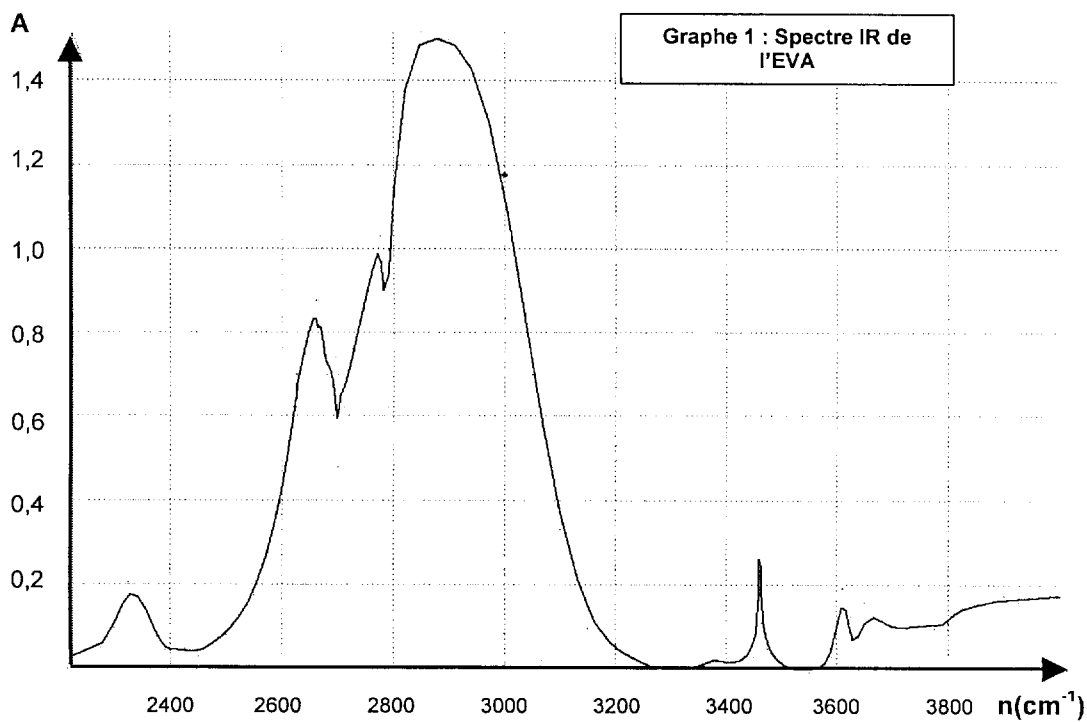
$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{S}{d}$$

ϵ_r : permittivité relative du diélectrique
 ϵ_0 : permittivité du vide = $8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
 S : surface d'une armature en m^2
 d : distance entre les armatures en m

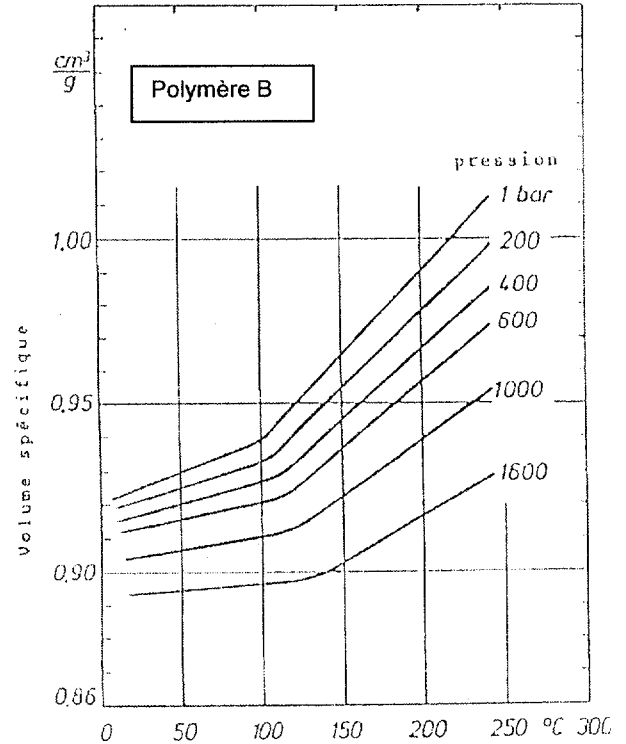
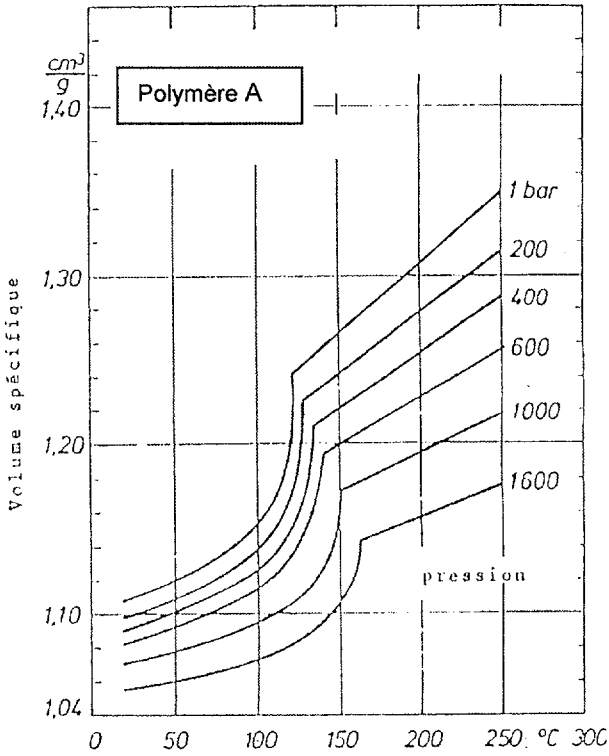
- 1.1. Parmi les polymères cités, lequel permet d'avoir la capacité la plus élevée à géométrie donnée ?
- 1.2. Calculer la valeur de la capacité d'un condensateur plan dont le diélectrique est du polypropylène, avec $d = 3,0 \mu\text{m}$ et $S = 27 \text{ cm}^2$.
2. Soumis à une tension alternative sinusoïdale, un condensateur « parfait » composé d'un diélectrique idéal présente un déphasage courant-tension de 90° , alors qu'un condensateur réel, composé d'un diélectrique en matériau plastique, a un déphasage courant-tension inférieur à 90° .
 Par un dispositif de mesure approprié on relève les courbes correspondantes à la tension $u(t)$ aux bornes d'un condensateur ainsi que le courant $i(t)$ qui le traverse (voir courbes en annexe 2).
 - 2.1. Déterminer la fréquence commune de $u(t)$ et $i(t)$
 - 2.2. Calculer le déphasage φ (en degré) du courant $i(t)$ par rapport à la tension $u(t)$.
 - 2.3. L'angle de perte δ d'un condensateur est défini par $\delta = 90^\circ - \varphi$. Calculer l'angle de perte du condensateur. En déduire le facteur de dissipation $\tan \delta$ du condensateur étudié.
 - 2.4. Plus le facteur de dissipation d'un diélectrique est élevé, plus les courants de fuites sont élevés, ce qui entraîne une décharge rapide. Quel est parmi les polymères du tableau, celui qui présente les pertes les moins élevées ?

ANNEXE 1 (à rendre avec la copie)

	Masse volumique	Taux de cristallinité	Température de fusion
PE peu ramifié			
PE très ramifié			



ANNEXE 2
Exercice 1 (partie B)
Courbes PVT



Exercice 2

