

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

SCIENCES DES MATÉRIAUX

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 6 pages numérotées de 1/6 à 6/6.*

Document à rendre avec la copie :

Annexe 1.....page 6/6

CHIMIE (40 points)

EXERCICE n°1 : DOSAGE DU MÉTHANAL DANS UNE RÉSINE PF (13 points)

A. Toxicologie du méthanal

Le méthanal, pris à température et pression ordinaires, est un gaz incolore d'odeur piquante et suffocante. Dans la pratique, on le trouve sous la forme de solutions aqueuses (appelées formol) à des concentrations en masse variant de 30 % à 56 %.

La fiche toxicologique fournit les indications suivantes :

- la DL 50 par voie orale (chez le rat) est de 800 mg/kg.
- le méthanal est cancérigène et mutagène.
- en France, la VME est de 0,5 ppm et la VLE est de 1,0 ppm.

Données :

Masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{O}) = 16,0$; $M(\text{H}) = 1,0$.

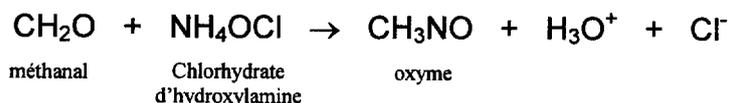
Volume molaire : $V_m = 25,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$

1. Donner la formule développée du méthanal de formule brute CH_2O . A quelle famille chimique appartient cette molécule ?
2. Définir les termes suivants : DL50, VME et ppm (signification des abréviations et sens).
3. Quelle est la signification de l'unité de la DL50 (en mg/kg) ?
4. Un opérateur manipule du formol dont la concentration en masse de méthanal est de 40%. Il renverse accidentellement 1,0 g de ce liquide dans un local fermé de 24 m^3 . On suppose que l'ensemble du liquide est vaporisé.
 - 4.1. Quelle est la masse de méthanal contenue dans 1,0 g de formol ?
 - 4.2. Calculer la concentration, exprimée en ppm, du méthanal dans le local. La VLE est-elle dépassée ?

B. Dosage chimique du méthanal libre dans une résine PF

Le méthanal (ou formaldéhyde) est utilisé dans la fabrication des résines phénol-formol (PF). Cependant, certaines molécules de méthanal ne participent pas à la polymérisation et se trouvent « libres » à l'intérieur du matériau. Ces molécules peuvent migrer lentement au sein du matériau pour parvenir à sa surface et se répandre dans l'environnement. Il est donc nécessaire de mesurer le pourcentage de méthanal « libre » dans une résine PF.

Pour cela, on pèse une masse $m = 5,000 \text{ g}$ de résine PF que l'on dissout dans $50,0 \text{ cm}^3$ de méthanol. On obtient une solution contenant le méthanal « libre » qui était présent dans la résine PF. On ajoute $25,0 \text{ cm}^3$ d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine en excès. Le chlorhydrate d'hydroxylamine réagit avec le méthanal suivant la réaction :



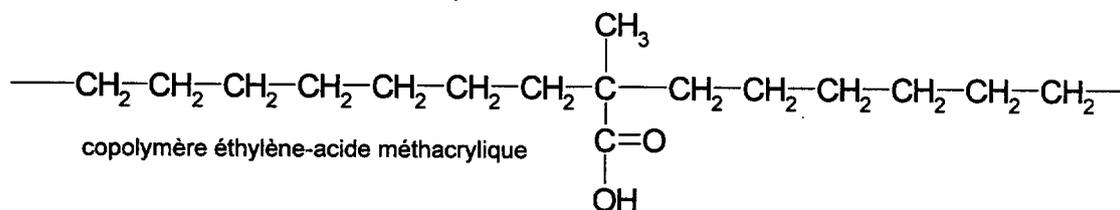
Les ions H_3O^+ formés sont dosés par une solution d'hydroxyde de potassium ($\text{K}^+ + \text{OH}^-$) de concentration $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte quand on a ajouté un volume $V_{\text{éq}} = 13,3 \text{ mL}$ de la solution basique.

1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.
2. Calculer la quantité de matière (en mol) d'ions H_3O^+ dosés.
3. En déduire la quantité (en mol) de méthanal présent dans l'échantillon de résine PF.
4. Calculer le pourcentage en masse de méthanal « libre » dans la résine PF étudiée.

EXERCICE n°2 : LES IONOMÈRES (8 points)

A. Fabrication d'un ionomère

Un ionomère courant est un copolymère d'éthylène et d'acide méthacrylique. Cette macromolécule peut être représentée par la chaîne :



1. Définir le terme copolymère.
2. Donner la formule semi-développée des deux monomères permettant la polymérisation par addition du copolymère.
3. Lors de l'ajout d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) au copolymère, il se produit une réaction acido-basique entre les fonctions acides du copolymère et les ions OH^- , conduisant à la formation de l'ionomère. Écrire l'équation correspondante. On pourra schématiser le copolymère par la notation suivante :



B. Propriétés d'un ionomère

On représente un ionomère sous la forme :

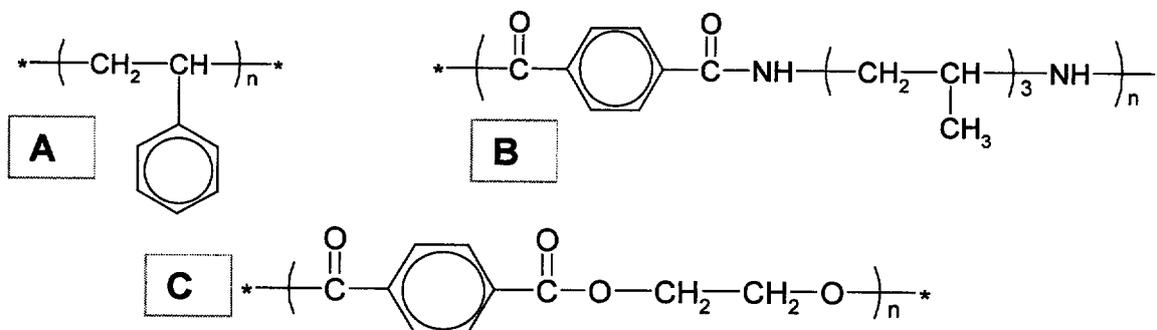


1. Expliquer (par un schéma si nécessaire) la nature des liaisons entre les macromolécules de ionomère. S'agit-il de liaisons faibles ou fortes ?
2. Quelles hypothèses peut-on alors formuler quant à la résistance à la rupture et la résistance à la température d'un ionomère ? Justifier.

EXERCICE n°3 : LES POLYESTERS (19 points)

A. Polyester

On considère les trois polymères suivants :



1. Donner pour chaque polymère A, B et C, la formule semi-développée et le nom des monomères ayant permis leur synthèse.
2. Préciser si les polymères ont été obtenus dans une polymérisation par addition ou par condensation.
3. Parmi ces trois polymères, un seul est un polyester. Lequel et pourquoi ?

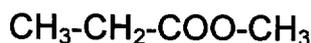
B. Cinétique de polymérisation d'un polyester

On polymérise en masse de l'acide 12-hydroxystéarique à 160 °C en présence d'un catalyseur. On suit la transformation chimique au cours du temps, par dosage des fonctions acides du monomère restant. La courbe donnant la quantité de monomère restant en fonction du temps est donnée en annexe 1 (**à rendre avec la copie**).

1. Déterminer la vitesse de disparition du monomère à la date $t = 60$ min en faisant apparaître la méthode employée sur l'annexe 1.
2. Préciser le rôle d'un catalyseur.

C. Recyclage chimique d'un polyester

En Europe, plus de 250 000 tonnes de déchets d'emballages ménagers en PET (bouteilles plastiques principalement) sont collectées annuellement. Jusqu'alors, ces bouteilles étaient régénérées mécaniquement et recyclées selon leurs couleurs en fibres textiles. On développe aujourd'hui des techniques de recyclage chimique utilisant la saponification du PET. Pour simplifier, on étudie la réaction de saponification du propanoate de méthyle de formule :

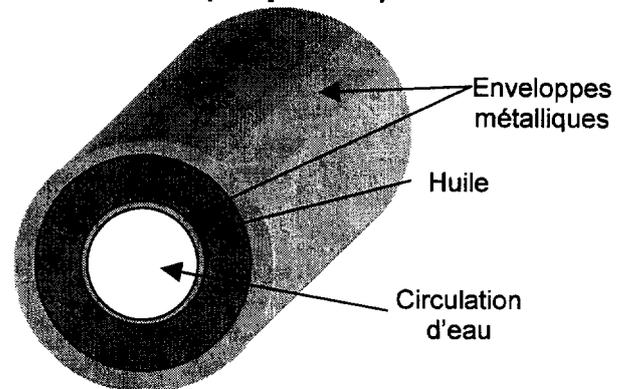


1. Écrire l'équation de la réaction de saponification de cet ester. Nommer les produits de la réaction.
2. Expliquer l'intérêt de faire subir une saponification à des déchets en PET.

PHYSIQUE (20 points)

EXERCICE n°1 : Bilan thermique d'une calandre (15 points)

Le calandrage est une technique de fabrication de feuilles, plaques ou films plastiques par laminage d'une matière thermoplastique entre plusieurs cylindres parallèles appelés calandres. On se propose de faire le bilan thermique d'une calandre.



A. Préchauffage de la calandre

Le préchauffage d'un cylindre est assuré par une circulation d'eau chaude sous pression au sein de la calandre. L'huile et les masses métalliques, initialement à $\theta_i = 20,0 \text{ °C}$, sont portées à la température $\theta_f = 95,0 \text{ °C}$.

Données : Masse métallique : $m_m = 510 \text{ kg}$
 Masse d'huile : $m_h = 28,0 \text{ kg}$
 Capacité thermique massique du métal : $C_{P(\text{métal})} = 460 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
 Capacité thermique massique de l'huile : $C_{P(\text{huile})} = 2100 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

1. Calculer la quantité de chaleur Q à apporter à cet ensemble pour assurer le préchauffage de la calandre.
2. Calculer la puissance P du système de préchauffage sachant que celui-ci doit s'effectuer sur une durée de 45 min.
3. Expliquer pourquoi la puissance réelle est différente de la valeur calculée précédemment.

B. Puissance à apporter lors de la production

Le polymère arrive sur le cylindre à la température $\theta_i = 20,0 \text{ °C}$ et passe à la température $\theta_f = 95,0 \text{ °C}$ par contact avec le cylindre métallique. La température de la calandre reste de $95,0 \text{ °C}$ et la température du milieu ambiant de $20,0 \text{ °C}$.

Données : Masse horaire de polymère transformé : $70,0 \text{ kg/h}$.
 Capacité thermique massique du polymère $C_{P(\text{Poly})} = 2000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

1. Calculer la quantité de chaleur reçue par le polymère en 1 heure.
2. Sachant que cette énergie est fournie par la calandre, calculer la puissance P_1 cédée par la calandre.
3. La calandre perd aussi de l'énergie par rayonnement.

Données :
 Surface de la calandre : $S = 2,00 \text{ m}^2$.
 Coefficient d'émissivité de la calandre : $e = 0,21$
 Constante de Stéphan : $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$.
 Puissance perdue par rayonnement : $P = S.e.\sigma.(T_1^4 - T_0^4)$
 T_1 est la température du corps qui rayonne alors qu'il est placé dans un milieu ambiant de température T_0 (ces températures sont exprimées en kelvin).

Calculer la puissance P_2 perdue par rayonnement par la calandre.

4. La calandre perd aussi de l'énergie par convection.

Données :

Coefficient de transfert : $h = 11 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$,

Surface de la calandre : $S = 2,00 \text{ m}^2$,

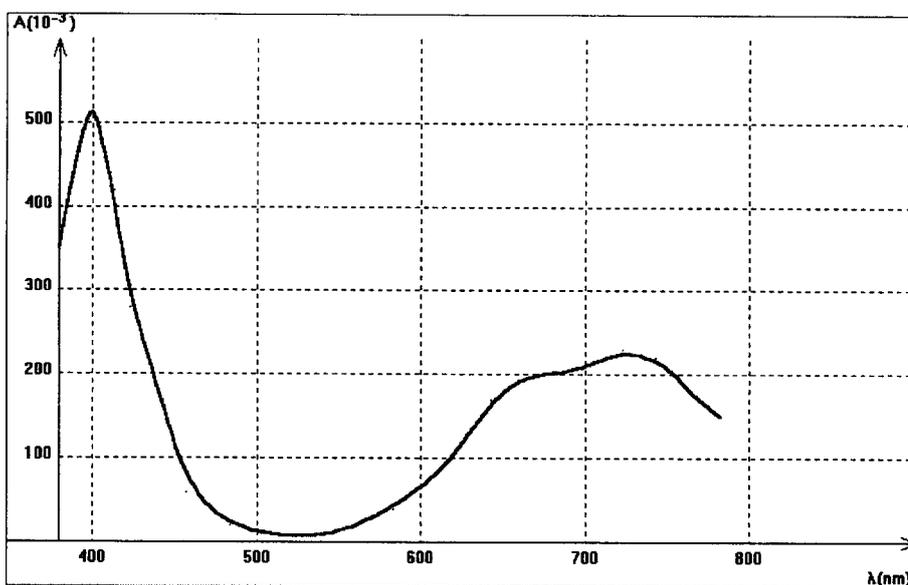
$\Delta\theta$: différence de température entre la calandre et le milieu ambiant,

Puissance perdue par convection : $P = S.h.\Delta\theta$.

Calculer la puissance P_3 perdue par convection par la calandre.

5. En déduire la puissance totale perdue par la calandre en fonctionnement.

EXERCICE n°2 : Étude d'un colorant (5 points)



Le spectre d'absorption d'un colorant est donné ci-dessus.

1. Nommer la grandeur A portée en ordonnée. Que signifie la mesure $A = 0$ pour λ donné ?
2. Nommer la grandeur λ portée en abscisse.
3. Dessiner, sur la copie, l'allure de la courbe de transmittance du colorant en justifiant.
4. Quelle est la couleur du colorant ? Expliquer votre raisonnement.

Couleur	Ultraviolet B	Ultraviolet A	Indigo	Violet	Bleu	Vert	Jaune	Orangé	Rouge	Infrarouge
λ	280 à 315 nm	315 à 380 nm	380 nm	400 nm	480 nm	515 nm	580 nm	600 nm	700 nm	780 à 2 000 nm

ANNEXE 1 (A RENDRE AVEC LA COPIE)

