

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR**PLASTURGIE****SCIENCES DES MATERIAUX**

Durée 3 heures

coefficient 3,5

*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 .*

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.

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.

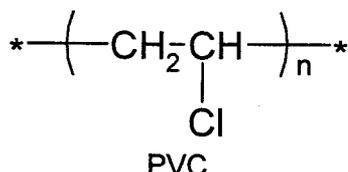
Le candidat n'utilise qu'une seule machine sur la table. Toutefois, si celle-ci vient à connaître une défaillance, il peut la remplacer par une autre.

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.

CHIMIE (40 points)

EXERCICE n°1 : PVC ET PLASTIFIANT (29 points)

Partie 1 : le PVC (8 points)



1. Le chlorure de vinyle (chloroéthylène), monomère du PVC, peut être synthétisé industriellement par deux transformations chimiques successives :

- réaction (1) Ethylène + dichlore → A
- réaction (2) A → chlorure de vinyle + chlorure d'hydrogène

1.1. Écrire les équations correspondant aux deux transformations précédentes (on utilisera les formules semi-développées).

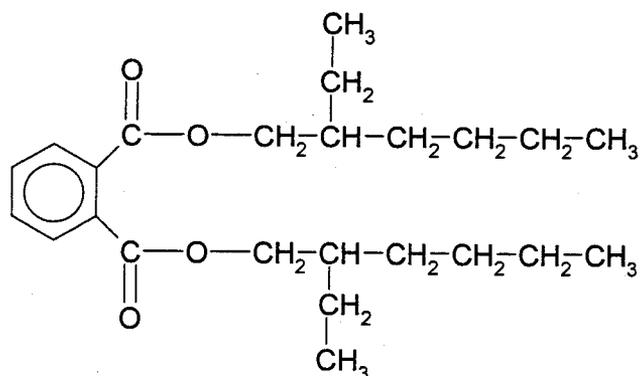
1.2. Nommer le composé A en nomenclature officielle.

1.3. Qualifier les réactions (1) et (2), en choisissant parmi les termes suivants, caractérisant des réactions rencontrées en chimie organique :
destruction ; substitution ; addition ; élimination.

2. La polymérisation industrielle du PVC s'effectue suivant un mécanisme radicalaire par un procédé en suspension.

- 2.1. Décrire le procédé de polymérisation en suspension.
- 2.2. Citer deux autres procédés de polymérisation.

Partie 2 : un plastifiant du PVC (2 points)



Les phtalates, produits à 3 millions de tonnes par an dans le monde, sont utilisés à 90% comme plastifiants du PVC. Un des phtalates les plus utilisés est le phtalate de di-2-éthylhexyle (DEHP) dont la formule semi-développée est donnée ci-contre. Sa masse molaire est de 390 g.mol^{-1} .

Expliquer l'action d'un plastifiant au niveau des chaînes macromoléculaires. Faire un schéma.

Partie 3 : Prévention des risques (7 points)

D'après un document INRS : « les phtalates : le point sur les connaissances ».

Les phtalates sont des liquides organiques visqueux, transparents, qui n'émettent que très peu de vapeurs dans les conditions usuelles. Les phtalates sont très peu solubles dans l'eau mais ont une forte affinité pour les graisses.

On trouve les phtalates dans tous les articles en PVC : profilés, anneaux de dentition, tubes flexibles à usage médical, ballons, nappes, tuyaux, fils, câbles, revêtements de sol plastifiés, peintures... On en trouve également dans les aliments : lait, fromage, poissons, viandes, margarine... suite à la migration des phtalates présents dans les emballages en PVC.

L'intoxication par inhalation doit être particulièrement surveillée au voisinage des unités de fabrication d'articles en PVC (surtout lors de la fabrication de films). La VME admise est de $3,0\text{mg}/\text{m}^3$. La VLE est de $5,0\text{mg}/\text{m}^3$. Le consommateur est exposé, mais à de faibles concentrations (matériaux de construction, intérieur de voiture).

L'ingestion via la contamination alimentaire est estimée à $0,25\text{mg}/\text{jour}$. Elle s'applique aussi aux bébés qui peuvent sucer ou mordiller des jouets en PVC. La DL 50 chez le rat est élevée et vaut $50\text{g}/\text{kg}$. Des effets peuvent se produire chez l'homme en cas d'ingestion de plus de 5g .

L'intoxication par contact n'est notable que dans le cas de manipulations de longues durées d'objets en PVC, ce qui est le cas des jouets pour enfants.

Un autre type d'intoxication survient lors de procédés médicaux utilisant des tubes, flacons, en PVC (hémodialyse, transfusion sanguine, administration intraveineuse de médicaments...)

Tous les phtalates n'ont pas la même potentialité toxique et on ne dispose pas du même niveau d'information. Le DEHP a été très étudié et présente des risques avérés d'atteinte du développement du système reproducteur chez les enfants mâles.

Depuis 1997 le DEHP est interdit en Europe dans les articles de puériculture et les jouets en PVC.

1. Expliquer pourquoi les phtalates migrent des emballages en PVC aux aliments tels la margarine, viande...
2. Définir les sigles VLE et VME en indiquant pourquoi ils sont différents.
3. Convertir la VME en ppm.

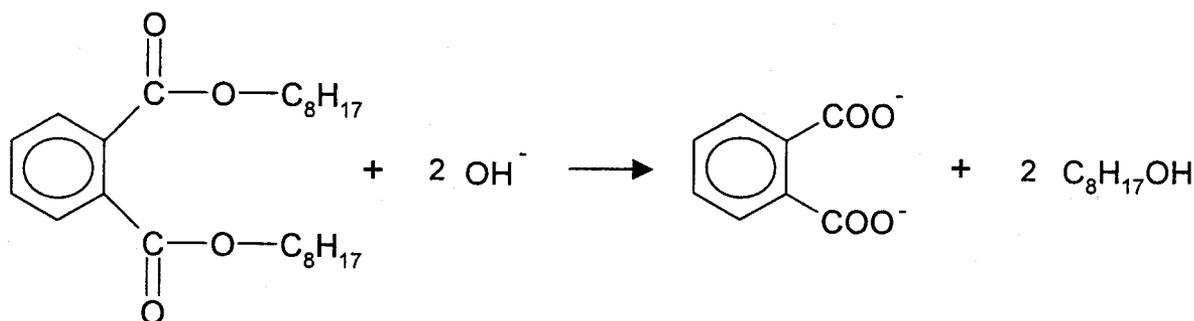
On donne le volume molaire des gaz $V_m = 25,0\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ et on rappelle que la masse molaire du DEHP est de $390\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Partie 4 : dosage des phtalates dans un objet en PVC (12 points)

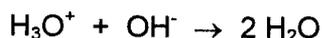
L'étude porte sur la détermination du pourcentage en masse de DEHP (dont la formule est donnée page 1) présent dans un jouet en PVC.

Un échantillon de 1,00 g de l'objet en PVC est découpé en petits morceaux et dissout dans un solvant qui dissout l'ensemble des constituants de l'échantillon. Par ajout d'un non-solvant du PVC, le PVC précipite totalement et la phase liquide ne contient plus que le plastifiant et les autres additifs.

- On ajoute, à la solution contenant le plastifiant, un excès d'une solution de soude ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) de volume $V=20,0\text{mL}$ et de concentration $C = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les ions hydroxyde OH^- réagissent avec le DEHP selon :



- L'excès d'ion hydroxyde est alors dosé par de l'acide chlorhydrique de concentration $C' = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équation de la réaction de dosage est :

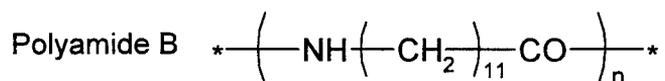
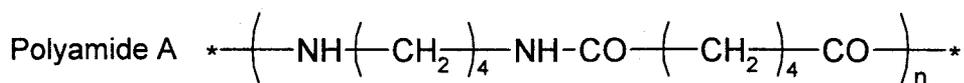


- Le volume d'acide chlorhydrique ajouté pour atteindre l'équivalence est de $V' = 12,2 \text{ mL}$.

- Faire un schéma annoté du montage expérimental du dosage.
- Calculer la quantité de matière n_1 (exprimée en moles) d'ions hydroxyde qui est dosée par l'acide chlorhydrique.
- Calculer la quantité de matière n_0 (exprimée en moles) d'ions hydroxyde OH^- initiale. En déduire la quantité de matière n_2 (exprimée en moles) d'ions hydroxyde ayant réagi avec le DEHP.
- On note n_{DEHP} la quantité de matière (exprimée en moles) de DEHP présent dans la solution analysée. Écrire la relation entre n_{DEHP} et n_2 . Calculer n_{DEHP} .
- En déduire le pourcentage en masse de DEHP dans l'objet en PVC analysé.

EXERCICE n°2 : PROPRIÉTÉS DES POLYAMIDES (11 points)

On considère deux polyamides dont les formules sont :



1. Écrire les abréviations normalisées correspondant à ces deux polyamides A et B, en choisissant parmi les suivantes :

PA 4-6 ; PA 12 ; PA 4-4 ; PA 11

2. Donner les formules semi-développées des monomères ayant permis la synthèse de ces deux polyamides.

3. Il s'établit entre les fonctions amides des macromolécules de polyamides, des liaisons intermoléculaires appelées ponts hydrogène ou liaisons hydrogène.

3.1. Schématiser les liaisons hydrogène entre les macromolécules de polyamides. Quelle est la nature des liaisons hydrogène ?

3.2. Quel est du polyamide A ou du polyamide B, celui qui comportera le taux le plus élevé de liaisons hydrogène ? Justifier.

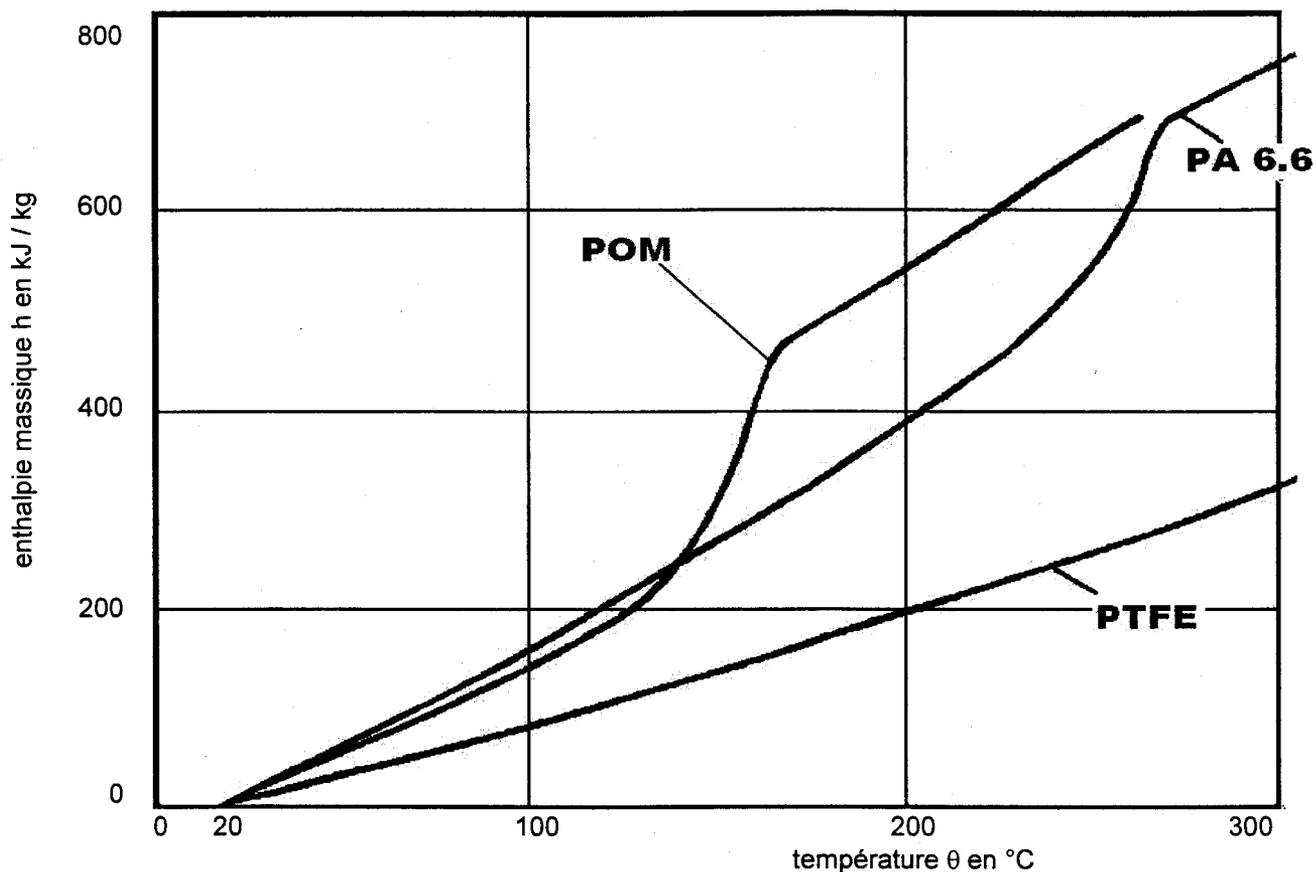
3.3. Expliquer quelles sont les conséquences de la présence de liaisons hydrogène sur la température de fusion d'un polymère.

3.4. Attribuer aux polyamides A et B la température de fusion qui leur correspond :

$\theta_f = 285^\circ\text{C}$ et $\theta_f = 178^\circ\text{C}$

PHYSIQUE (20 points)

EXERCICE n°1 : DIAGRAMME ENTHALPIQUE (12 points)



Le diagramme ci-dessus $h = f(\theta)$ permet de comparer le comportement thermique de différents polymères.

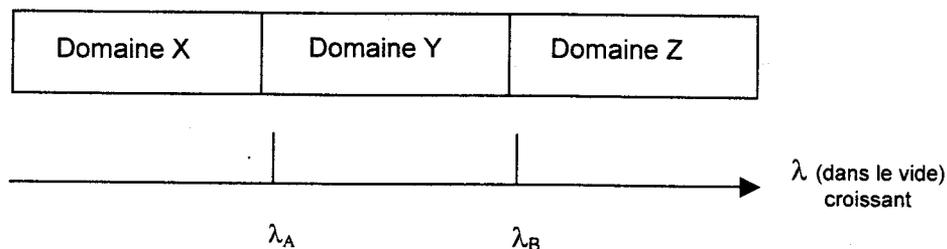
1. Calculer la capacité thermique massique moyenne du PTFE entre $20,0^{\circ}\text{C}$ et 200°C .
2. Une pièce de $63,0\text{g}$ en POM (polyoxyméthylène) est injectée à la température $\theta_i = 200^{\circ}\text{C}$.
 - 2.1. Calculer la chaleur que doit évacuer le circuit de refroidissement pour faire passer cette pièce en POM de sa température d'injection à $50,0^{\circ}\text{C}$.
 - 2.2. Le refroidissement étant assuré par une circulation d'eau, calculer la valeur du débit de l'eau (en $\text{kg}\cdot\text{min}^{-1}$) permettant d'assurer le refroidissement..

On donne : température de l'eau à l'entrée du moule : $\theta_1 = 13,0^{\circ}\text{C}$;
 température de l'eau à la sortie du moule : $\theta_2 = 16,0^{\circ}\text{C}$;
 durée du refroidissement : $\Delta t = 10,0 \text{ s}$;
 capacité thermique massique de l'eau : $c_p = 4,18 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

EXERCICE n°2 : ÉNERGIE DES PHOTONS (8 points)

On peut classer les ondes électromagnétiques en trois grands domaines selon leur longueur d'onde λ dans le vide : UV, IR et visible.

1. Reproduire le schéma ci-dessous en attribuant les domaines et en précisant les valeurs des limites λ_A et λ_B en nanomètre.



2. Calculer les énergies E_1 et E_2 de deux photons (1) et (2) dont les longueurs d'onde (dans le vide) des ondes électromagnétiques associées sont respectivement $\lambda_1 = 300\text{nm}$ et $\lambda_2 = 700\text{nm}$.

3. On peut décrire les dégradations des polymères dues à la lumière solaire comme le résultat de l'absorption d'un photon assez énergétique par le polymère, qui entraîne la rupture d'une liaison covalente carbone-carbone d'une macromolécule.

3.1. Calculer l'énergie nécessaire pour rompre une liaison simple carbone-carbone.

3.2. Comparer l'énergie calculée à la question 3.1 à celles des photons calculées à la question 2. Quel est de ces deux photons celui qui est susceptible de casser une liaison simple carbone-carbone ?

On donne : constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

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

Énergie de liaison carbone-carbone : $E_{\text{C-C}} = 344 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$