



Première partie (10 points)

UN FLACON DE SHAMPOING VRAIMENT « VERT » ?

Actuellement, la plupart des flacons de shampoing sont réalisés en polytéréphtalate d'éthylène (PET) ou en polyéthylène haute densité (HDPE). Même si ces flacons sont recyclables, ils restent issus de la chimie du pétrole. La publication « Actualité du Parlement Européen » du 19 décembre 2018 considère que seulement un tiers des plastiques sont actuellement recyclés en Europe. « Recyclable » ne signifie donc pas nécessairement « recyclé » ! Ces plastiques ne sont pas sans poser de gros problèmes de pollution environnementale.

Une entreprise de cosmétiques souhaite donner un nouveau souffle à sa gamme de flacons de shampoing pour mieux se démarquer face à la forte concurrence sur ce marché. L'équipe packaging et design de l'entreprise fait la proposition de communiquer sur le packaging en faisant le choix résolument écologique d'un plastique « vert » pour la fabrication du flacon.

Questions (on s'aidera des documents ci-dessous)

1. Citer les deux principaux types de réactions de polymérisation et indiquer, en le justifiant, celle qui concerne la synthèse du polytéréphtalate d'éthylène (PET).
2. Citer le type de réaction de polymérisation correspondant à la synthèse du polyéthylène haute densité (HDPE) et identifier le motif élémentaire de ce polymère. Donnée : la formule semi-développée de l'éthylène est : $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$
3. Un débat vif au sein de l'équipe packaging et design de l'entreprise débouche sur trois propositions pour le choix d'un plastique pour le nouveau flacon :
Proposition n°1 : utilisation du polyéthylène « l'm green » d'une entreprise brésilienne.
Proposition n°2 : utilisation d'un plastique obtenu par polycondensation, la polycaprolactone (PCL).
Proposition n°3 : utilisation d'un plastique à base d'acide polylactique (PLA).

3.1 Pour faire sortir la dose de shampoing du flacon, les solutions sont les suivantes :

- Un flacon rigide équipé d'un système de pompage avec bec verseur qui sera donc assez coûteux en fabrication et vente.
- Un flacon plus souple qui permettra par simple pression de prélever la dose de shampoing voulue et sera moins onéreux à produire.

3.1.1 Expliquer la différence entre un plastique thermodurcissable et un plastique thermoplastique.

3.1.2 Définir la température de transition vitreuse d'un polymère. Le PLA peut-il être utilisé pour fabriquer un flacon souple ?

Modèle CCYC : ©DNE

Nom de famille (naissance) :

(Suivi s'il y a lieu, du nom d'usage)

Prénom(s) :

N° candidat : N° d'inscription :

(Les numéros figurent sur la convocation.)

Né(e) le :

 Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

1.1

3.2 Reproduire et compléter le tableau suivant :

	biosourcé ou pétrosourcé ?	biodégradable ou non ?	recyclable ou non ?	thermoplastique ou thermodurcissable ?
Polyéthylène « l'm green »				
PCL				
PLA				

4. Pour mériter le qualificatif de « vert », un plastique devrait être à la fois biosourcé et biodégradable. Indiquer s'il existe parmi les trois propositions de l'équipe packaging et design un plastique vraiment « vert » permettant de fabriquer le flacon.

Rédiger la réponse argumentée de manière brève : 10 lignes maximum.

Document 1 - Des micro-plastiques dans l'air de nos montagnes

Si la présence massive du plastique dans les océans est maintenant assez connue, une étude récente a montré que l'atmosphère est également concernée, y compris dans une région en apparence préservée.

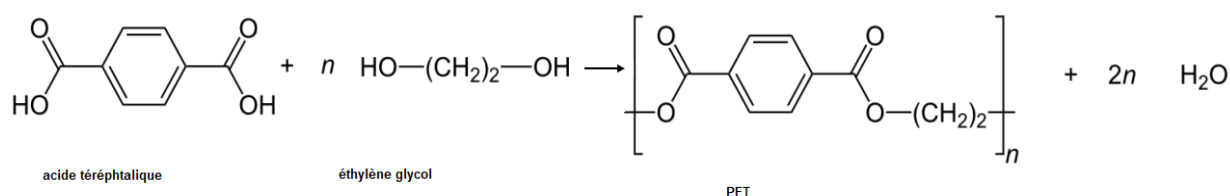
L'étude, publiée le lundi 15 avril 2019, a été menée par une équipe composée de chercheurs des universités de Toulouse, Orléans et Strathclyde (Écosse). Des échantillons ont été récoltés en zone Natura 2000 des Pyrénées, dans la vallée de Vicdessos en Ariège, à près de 1 500 m d'altitude. Des particules microscopiques de plastique y ont donc été retrouvées, dans des quantités comparables à ce que l'on peut trouver à Paris d'après les chercheurs. Celles-ci ont tout simplement été transportées par le vent, depuis les aires urbaines.



(presse locale Midi-Pyrénées)

Document 2 – Le polytéréphtalate d'éthylène

Le PET ou polytéréphtalate d'éthylène est un polymère obtenu par réaction entre deux monomères différents : l'éthylène glycol et l'acide téréphtalique. Ces deux monomères réagissent pour former une chaîne polymère avec expulsion de molécules d'eau :



Document 3 - Proposition n°1

Qu'est-ce que le polyéthylène « l'm green™ » ?

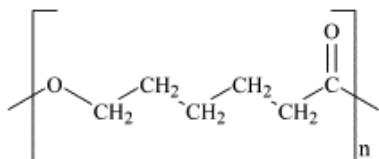
Le polyéthylène est un thermoplastique, traditionnellement produit à partir de ressources fossiles comme le pétrole ou le gaz naturel ; on peut aujourd'hui trouver du polyéthylène dans de nombreux produits de la vie courante : packaging alimentaire, produits cosmétiques, boissons, sacs en plastique... Les plastiques « verts » ou « green », aussi connus sous le nom de polyéthylène « l'm green™ », sont des plastiques fabriqués à partir de ressources renouvelables : l'éthanol en provenance de la canne à sucre brésilienne.

Les polyéthylènes « l'm green™ » possèdent les mêmes caractéristiques techniques qu'un polyéthylène d'origine pétrolière : application, performance et recyclage... aucune différence ne peut être observée. Leur température de transition vitreuse est de - 110 °C. Leur température de fusion varie de 85 °C à 110 °C suivant la densité.

Source : Site résinex.fr

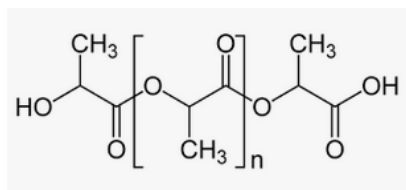


Document 4 - Proposition n°2



La polycaprolactone (PCL) est un polyester, l'un des rares qui est thermodurcissable. Il est obtenu à partir du pétrole et peut être composté. Il est utilisé entre autres en médecine pour sa biocompatibilité, pour des fils de suture qui se résorbent naturellement lors de la cicatrisation. La température de fusion de ce polymère est de 60 °C. Sa température de transition vitreuse est de - 60 °C.

Document 5 - Proposition n°3



L'acide polylactique (PLA) est un polymère thermoplastique obtenu à partir de l'amidon de maïs.

Il peut être composté mais de manière industrielle car sa dégradation nécessite une température supérieure à 60 °C. Des études ont montré qu'en conditions naturelles (mélange de sable et d'eau de mer), au bout d'un an, seulement 20 % du PLA s'est dégradé et la biodégradation semble atteindre un plateau et ne pouvoir aller au-delà dans ces conditions. Il n'est pas recyclé car il est fabriqué en faibles quantités.

Sa température de transition vitreuse est de 60 °C, sa température de fusion de 175 °C.



Deuxième partie (sur 10 points)

LE BLEU DE KLEIN

Questions (on s'aidera des données et documents ci-dessous)

1. Expliquer la couleur bleue du pigment « bleu outremer ».
2. Calculer l'énergie d'un photon associé au rayonnement absorbé par le bleu outremer.
3. À partir des formules chimiques données du pigment bleu outremer et de l'acétate de vinyle, identifier, en le justifiant, le constituant d'origine minérale et celui de nature organique.
4. Expliquer les principaux mécanismes physico-chimiques qui se produisent lors du séchage d'une peinture à l'huile.
5. Citer les principaux constituants d'une peinture.

Les Anthropométries sont le résultat de performances réalisées en public avec des modèles dont les corps enduits de peinture viennent s'appliquer sur le support pictural. L'« *Anthropométrie de l'époque bleue* » est la plus connue de Klein. On s'intéresse à la construction géométrique de l'image $A'B'$ d'un objet AB , les deux perpendiculaires à l'axe optique, par une lentille L de distance focale $f' = 50$ mm modélisant l'objectif d'un appareil photographique numérique. Les caractéristiques de l'appareil sont données dans le document 4. L'objet AB correspond à la toile intitulée « *Anthropométrie de l'époque bleue* » de Klein, de hauteur égale à 1,55 m, placée à une distance de 7,0 m de la lentille L . Cet objet est considéré comme étant situé à l'infini.

6. Parmi les deux schémas suivants, donnés sans souci d'échelle, indiquer en le justifiant lequel représente au mieux la situation décrite ci-dessus.

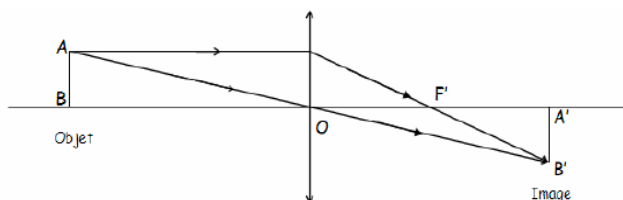


Schéma 1

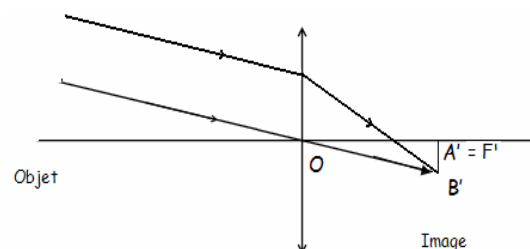


Schéma 2

7. Comme l'œuvre de Klein est d'assez grandes dimensions, le tableau entier ne peut être photographié avec l'objectif de distance focale $f' = 50$ mm. Le photographe peut agir sur celle-ci afin d'augmenter l'angle de champ et donc de photographier le tableau en entier sans se reculer. Indiquer si le photographe doit augmenter ou diminuer la distance focale f' de son objectif.
8. En mode automatique, le réglage $\{N = 2,8 ; t = 1/250 \text{ s}\}$ donne une prise de vue réussie. Pour modifier la profondeur de champ, le photographe choisit un nouveau nombre d'ouverture $N' = 5,6$.



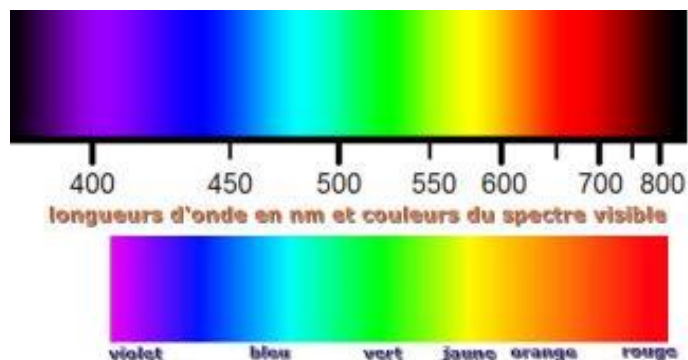
- a. Indiquer si ce nouveau réglage a pour effet d'augmenter ou de diminuer la profondeur de champ.
- b. Donner la valeur du temps de pose t' qu'il faut choisir pour conserver les mêmes conditions d'éclairement qu'avec le réglage initial (la sensibilité est maintenue inchangée).
9. La photographie de l'« *Anthropométrie de Klein* » doit être imprimée à l'aide d'une imprimante à jet d'encre. Ce type d'imprimante contient trois cartouches d'encres colorées (jaune, cyan et magenta) et une cartouche d'encre noire.
- a. Préciser quel type de synthèse colorimétrique est réalisée par l'imprimante.
- b. Indiquer les couleurs d'encres utilisées par l'imprimante pour obtenir du bleu.

Données :

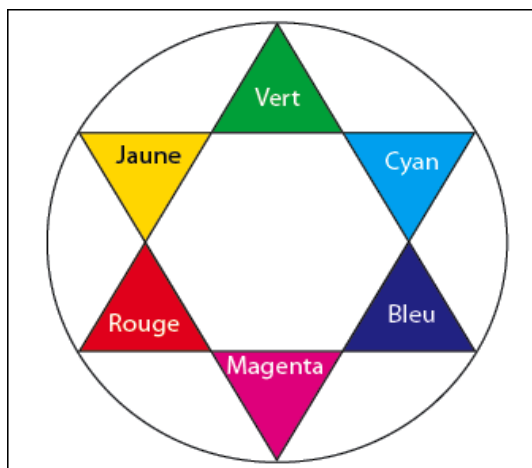
Constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

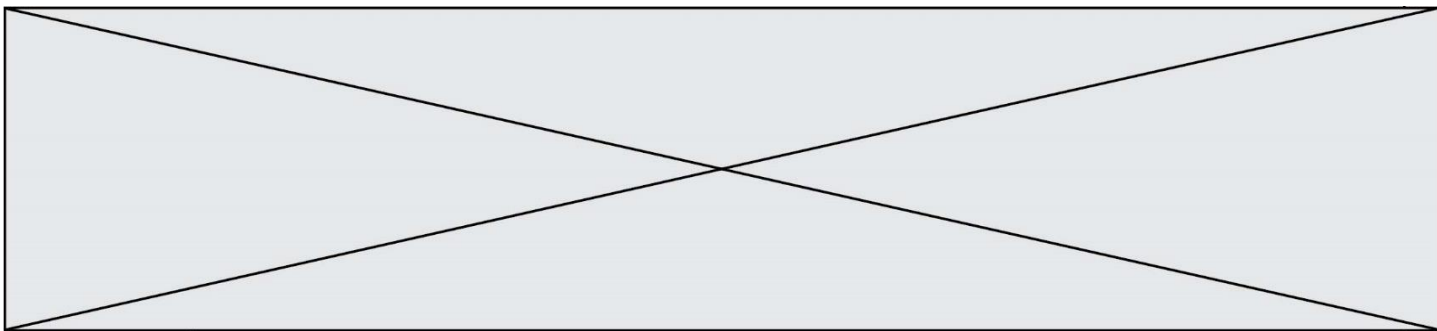
Relation entre la longueur d'onde λ , la célérité c et la fréquence ν d'une onde électromagnétique : $\lambda = c / \nu$;

Énergie E d'un photon : $E = h \times \nu$



Cercle chromatique :





Document 1 - Le secret du bleu de Klein.

Couleur sacrée, le bleu symbolisait jadis la puissance et la divinité.

L'International Klein Blue (IKB) est un procédé déposé par l'artiste plasticien

Yves Klein qui associe le pigment bleu outremer synthétique à un liant, l'acétate de vinyle. C'est l'association du liant et du pigment qui donne au produit son originalité : un aspect mat, poudreux et magnétique du bleu outremer.



Dans une peinture, les liants qui permettent de fixer les pigments sur le support modifient toujours leur couleur ; ainsi, la composition chimique d'un pigment ne détermine pas complètement la couleur d'une peinture. Par exemple, l'aquarelle change de couleur en séchant car les propriétés optiques du liant influent sur la couleur. Il en va de même pour l'huile ; le smalt donne un beau bleu en tempéra, mais est terne à l'huile.

Après avoir essayé plusieurs liants traditionnels, Yves Klein utilise l'acétate de vinyle pour donner à la couleur du pigment bleu outremer toute sa profondeur. Ce liant se rétracte en séchant, laissant apparaître le grain du pigment. Son pouvoir adhésif permet de l'employer en très petite quantité par rapport au pigment. Cette qualité préserve, autant que possible, l'aspect du pigment en poudre, pur.

Le bleu outremer est un bleu profond basé sur le pigment d'aluminosilicate de sodium, historiquement obtenu par broyage de la pierre fine de lapis-lazuli. Le bleu Guimet est un pigment de thiosulfate d'aluminosilicate de sodium synthétisé au XIX^e siècle par Jean-Baptiste Guimet pour remplacer le bleu outremer. Chimiquement identique, il remplaça le bleu outremer naturel qui coûtait entre 100 et 2 500 fois plus cher. Le bleu Guimet est utilisé pour la peinture et pour l'azurage en teinturerie, en blanchisserie et dans l'industrie de la pâte à papier.

Sa formule brute est la suivante : $\text{Al}_6\text{Na}_7\text{O}_{24}\text{S}_3\text{Si}_6$

L'acétate de vinyle est un ester de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Il est utilisé, en solution dans divers solvants, comme adhésif et dans les peintures à séchage rapide.

Modèle CCYC : ©DNE

Nom de famille (naissance) :

(Suivi s'il y a lieu, du nom d'usage)

Prénom(s) :

N° candidat :

N° d'inscription :



Né(e) le :

(Les numéros figurent sur la convocation.)

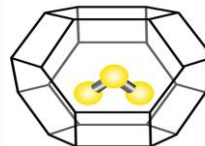
1..1

Document 2 - L'origine de la couleur du bleu outremer.

Jusque vers 1760, on pensait que la couleur bleue du lapis-lazuli était due à la présence d'une substance métallique comme l'oxyde de cuivre.

Cependant, les progrès de l'analyse chimique ont montré l'absence d'oxyde de cuivre. Des expériences ont montré en 1970 que la

couleur est due au soufre sous forme d'un radical anion trisulfure S_3^- emprisonné dans une cage d'aluminosilicate de type zéolithe (voir figure ci-dessus). Cette espèce absorbe les radiations visibles de longueur d'onde proche de 600 nm.

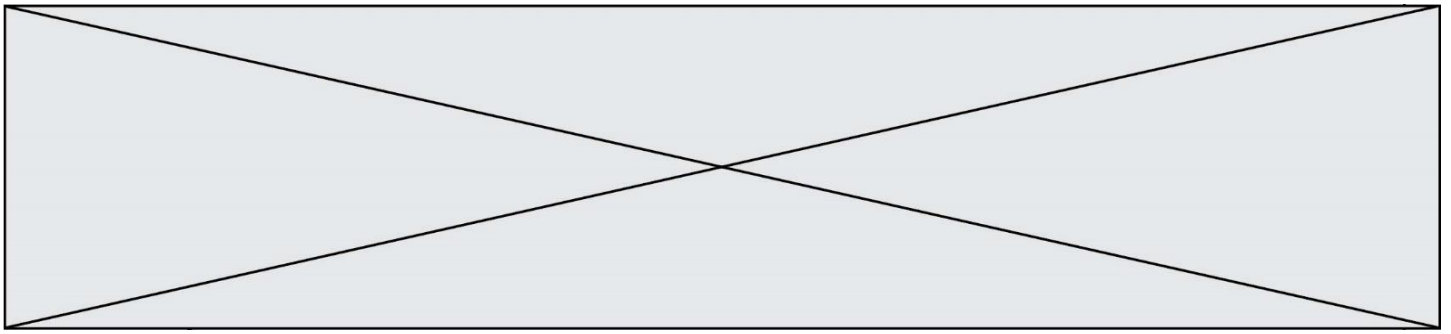


Document 3 - Le procédé de séchage d'une peinture à l'huile.

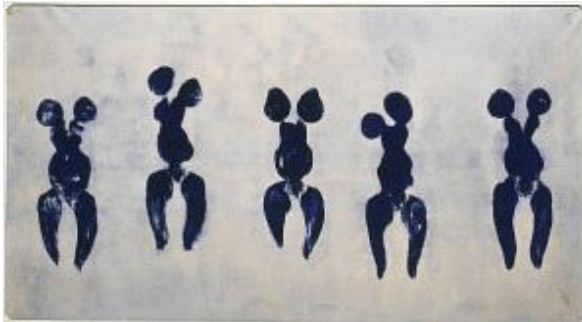
La transformation d'une pellicule d'huile siccative en film solide résulte de réactions complexes d'oxydation et de polymérisation des acides gras insaturés présents dans l'huile par l'exposition à l'air. Le phénomène de durcissement de l'huile conduit à une structure macromoléculaire tridimensionnelle.

Le procédé de séchage comporte plusieurs phases. D'abord, la formation des radicaux et la peroxydation : formation de peroxydes sur des structures mono et polyinsaturées. Ensuite, la réticulation et la décomposition des peroxydes avec formation d'aldéhydes et cétones. Ces derniers sont responsables du jaunissement de l'huile.

Les réactions au sein du film ne s'arrêtent pas complètement : une fois les liants polymérisés, des changements continueront à se produire ; par exemple la formation de craquements, de décolorations ou le jaunissement du vernis peuvent être observés.



Document 4 – Photographie de l' « Anthropométrie de l'époque bleue » de Klein.



Anthropométrie de l'époque bleue, 1960

Les caractéristiques de l'appareil :

- zoom 18 mm x 55 mm
- Angles de champ : 28°- 75°
- Taille du capteur CMOS : 15,4 mm x 23,1 mm
- Sensibilité ISO : 100 – 3200
- Nombres d'ouverture : 2,8 – 5,6
- Vitesses d'obturation : 30 s - 1 / 4000 s
- Définition de l'image : 3072 x 4608
- Stockage des images en format JPEG en RVB / 8

Valeurs des temps de pose (seconde) :

1	1/2	1/4	1/8	1/15	1/30	1/60	1/125	1/250	1/500
---	-----	-----	-----	------	------	------	-------	-------	-------

Valeurs des nombres d'ouverture :

2,8	4	5,6	8	11	16	22	32
-----	---	-----	---	----	----	----	----