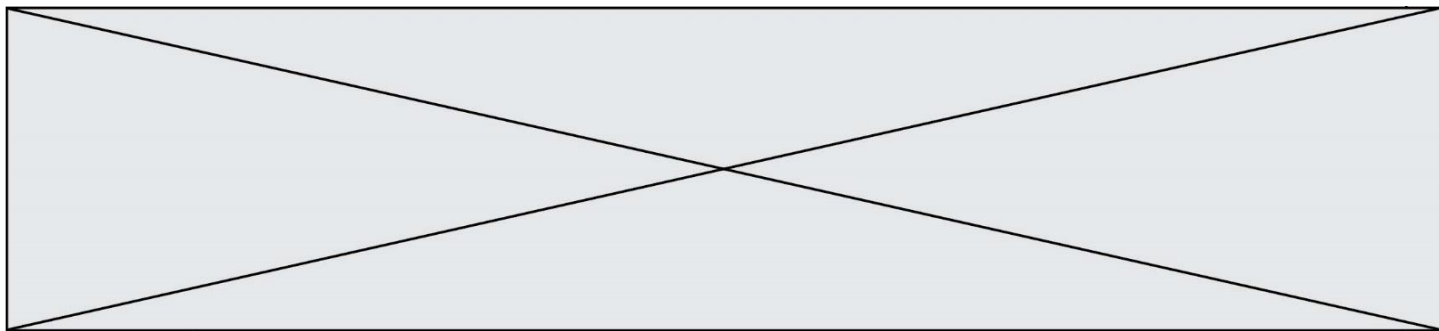




Première partie (10 points)

VERRES TRADITIONNELS OU POLYCARBONATE ?

Les verres traditionnels, utilisés par l'homme depuis des millénaires, sont des matériaux composés principalement de silice (SiO_2). À partir du milieu du XX^e siècle, des alternatives aux verres traditionnels sont apparues comme le polystyrène cristal, le **polyméthacrylate de méthyle** ou encore le **polycarbonate**.



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

1. Indiquer à quelles familles de matériaux, minéraux ou organiques, appartiennent les verres traditionnels et le polycarbonate.
2. Indiquer, en justifiant, si la réaction de polymérisation du polycarbonate est une polyaddition ou une polycondensation.
3. Préciser si la fonction ester est présente dans une macromolécule de polycarbonate. Justifier en s'appuyant sur la structure de cette dernière.
4. Déterminer la formule brute du motif élémentaire qui constitue le polycarbonate.
5. Donner la définition de l'indice (ou degré) de polymérisation DP d'un polymère. Sachant que la masse du motif élémentaire du polycarbonate est de $4,22 \times 10^{-22}$ kg, donner un encadrement de l'indice de polymérisation DP du polycarbonate présenté dans le document 2.
6. Pour fabriquer les phares des véhicules automobiles modernes, on délaisse de plus en plus souvent les verres traditionnels au profit du polycarbonate. Donner, en les justifiant, au moins trois raisons qui expliquent cette évolution.
7. Indiquer quel est le principal inconvénient de l'utilisation du polycarbonate, en rapport avec la longévité des phares. Qu'est-il possible de faire pour prolonger la durée de vie de ceux-ci ?

Modèle CCYC : ©DNE

Nom de famille (naissance) :

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

Prénom(s) :

N° candidat :

N° d'inscription :

Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

Né(e) le :

(Les numéros figurent sur la convocation.)

1.1

Document 1 - Domaines d'utilisation du polycarbonate

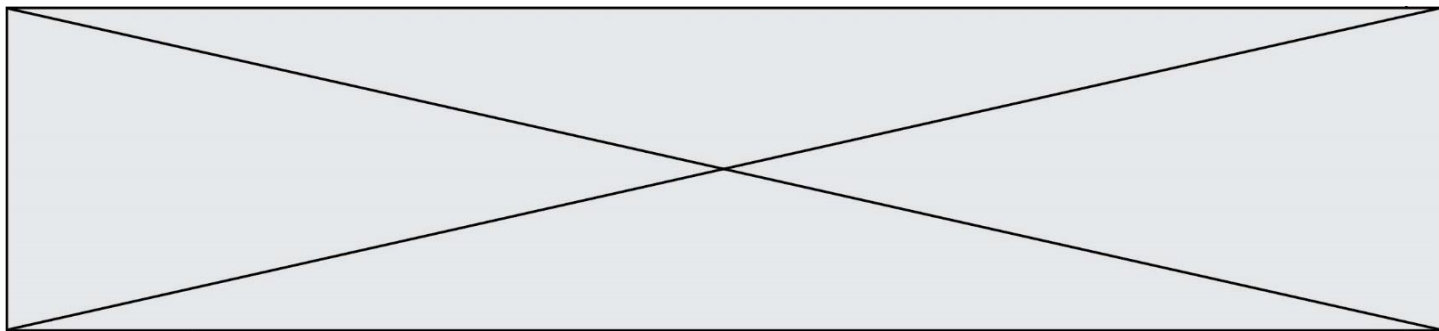
Le polycarbonate est utilisé dans différents domaines comme :

- l'optique, pour les verres de lunettes, les lentilles de caméras et les enveloppes protectrices de caméras sous-marines ;
- l'enregistrement optique d'informations numériques : CD, DVD, Blu-ray et cartes de mémoire ;
- la protection pour les téléphones portables, les téléphones intelligents, en tant qu'élément de base de l'enveloppe extérieure, peu sensible à la détérioration ;
- les transports, pour les casques et les enveloppes de phares ;
- la construction, à la place du verre, en tant que dalle épaisse ou plaque alvéolaire ;
- le secteur militaire, pour les gilets pare-balles et les boucliers anti-émeutes ;
- l'aéronautique, pour les toits et les puits de lumière des avions modernes ;
- l'éclairage électrique, pour les enveloppes protectrices transparentes (lumières de courtoisie, globes de route, etc.) ;
- le secteur alimentaire, pour les bouteilles (matériau actuellement remplacé par le polyéthylène) ;
- l'habitat, pour la construction de fenêtres, toits, panneaux...
- le domaine médical, pour la réalisation de récipients et équipements facilement stérilisables.

D'après le site <http://boowiki.info>**Document 2 - Quelques éléments de comparaison entre le verre traditionnel et le polycarbonate**

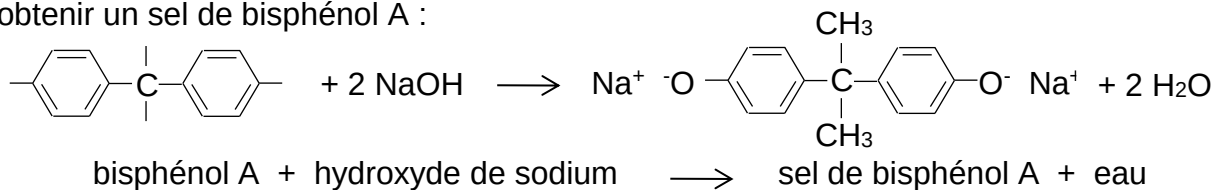
Caractéristique physique	Verres traditionnels	Polycarbonate
ρ (masse volumique)	Voisine de $2\,500\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$1\,200\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
λ (conductivité thermique)	$0,5\text{ à }1\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$0,2\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
n (indice de réfraction)	1,5 à 1,9	1,591
Résistance aux chocs	Faible	Excellente
Coupeure des UV	Faible	Excellente
Résistance aux rayures	Excellente	Faible*
Résistance aux agents chimiques	Excellente	Faible
Transparence (maximum 1)	0,93	0,86
Masse moyenne des molécules	/	De $8,5 \times 10^{-21}$ à $3,3 \times 10^{-19}\text{ kg}$
Usinage	Exclusivement par abrasion	S'usine comme un métal
Prix	€€€	€

(*) : la résistance aux rayures est améliorable par un traitement de surface.

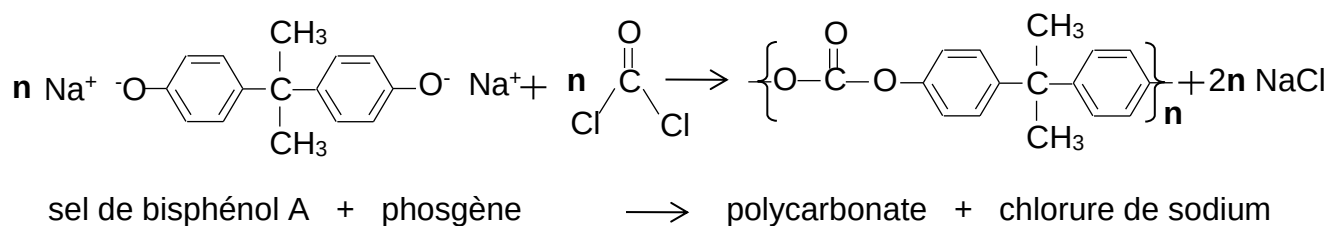


Document 3 - Réaction de polymérisation du polycarbonate

Le polycarbonate tient son nom des groupes carbonates de sa chaîne principale. La première étape de sa préparation consiste en la réaction du bisphénol A avec l'hydroxyde de sodium pour obtenir un sel de bisphénol A :



Le sel de bisphénol A réagit ensuite avec le phosgène (composé nocif qui était utilisé comme arme chimique durant la Première Guerre Mondiale) pour produire le polycarbonate. Cette étape correspond à la réaction de polymérisation :



Document 4 – Quelques familles de composés organiques

Famille	Formule générale
Alcool	$\text{R}-\text{O}-\text{H}$
Aldéhyde	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$
Cétone	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$
Acide carboxylique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$
Ester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$
Amine	$\begin{array}{c} \text{R}'' \\ \\ \text{R}-\text{N} \\ \\ \text{R}' \end{array}$
Amide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{R}'' \\ \\ \text{R}' \end{array}$



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.

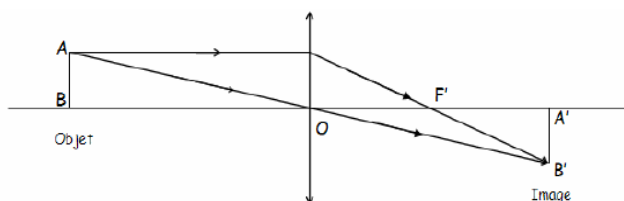


Schéma 1

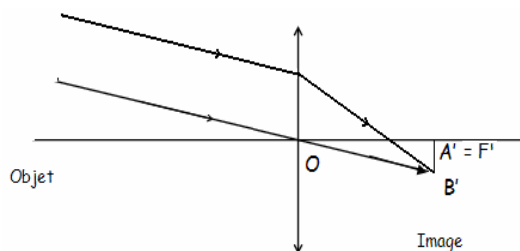
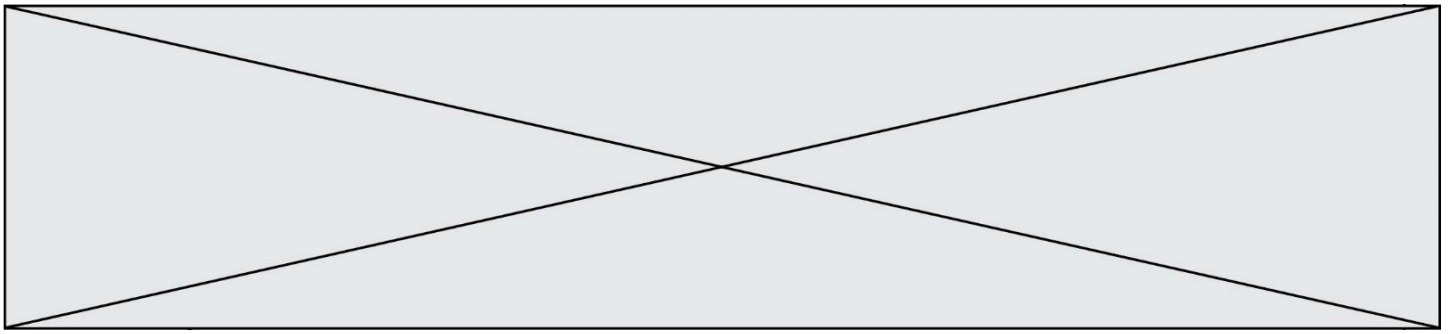


Schéma 2

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 $N' = 5,6$.



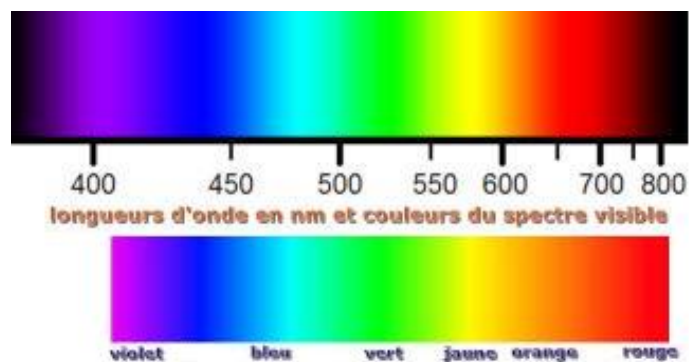
- a. Indiquer si ce nouveau réglage a pour effet d'augmenter ou de diminuer la profondeur de champ.
 - b. Donner la valeur du temps de pose t' qu'il faut choisir pour conserver les mêmes conditions d'éclairement qu'avec le réglage initial (la sensibilité est maintenue inchangée).
9. La photographie de 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'encre 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'encre utilisées par l'imprimante pour obtenir du bleu.

Données :

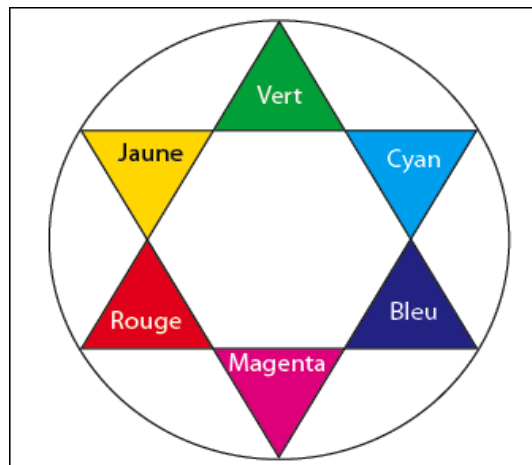
Constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

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 :



Modèle CCYC : ©DNE

Nom de famille (naissance) :

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

Prénom(s) :

N° candidat :

N° d'inscription :



Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

Né(e) le :

(Les numéros figurent sur la convocation.)

1.1

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.



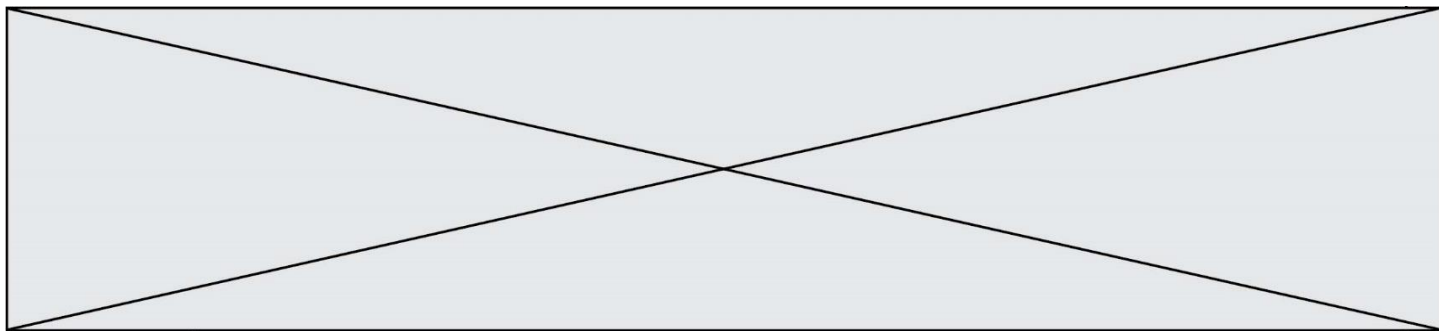
Dans une peinture, les liants qui permettent de fixer les pigments sur le support modifient toujours leur couleur ; ainsi, la composition chimique d'un pigment ne détermine pas complètement la couleur d'une peinture. Par exemple, l'aquarelle change de couleur en séchant car les propriétés optiques du 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.

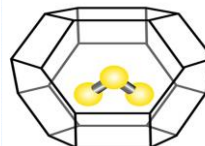


Document 2 - L'origine de la couleur du bleu outremer.

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.

