

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR

PRODUCTIQUE TEXTILE

Option A : FILATURE
Option B : BONNETERIE
Option C : TISSAGE

CHIMIE

Durée 1 heure 30

coefficient 1,5

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

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 : 4 pages numérotées de 1/4 à 4/4.*

Les 100 ans de la cellulose

La chimie des Textiles fête le centenaire de l'invention de l'acétate de cellulose.

La cellulose est un polymère présent dans la nature ; dans l'industrie on exploite les sous produits de l'industrie du bois, la matière première étant exclusivement la pâte chimique papetière.

Contrairement à la majorité des polymères, la cellulose est insoluble dans la presque totalité des solvants et ne possède pas de température de fusion.

La méthode pour mettre la cellulose en solution est toujours celle mise au point au XIXème siècle, par Chardonnet. C'est une méthode lourde et polluante qui donne des celluloses régénérées (2 millions de tonnes par an).

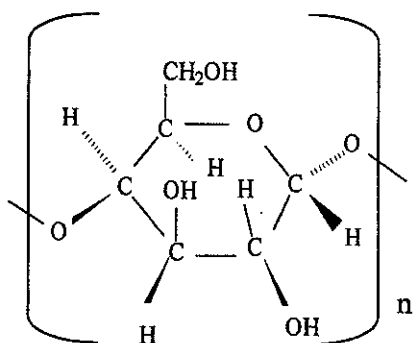
Données : masse molaire de l'hydroxyde de sodium NaOH = 40 g.mol⁻¹
 masse molaire du motif de la cellulose - C₆H₁₀O₅ - = 162 g.mol⁻¹
 masse molaire du sulfate de disodium Na₂SO₄ = 142 g.mol⁻¹

A- La cellulose (18 points)

La viscose et l'acétate représentent 95% des fibres Cellulosiques Régénérées après « dérivations ». On emploie le terme « dérivation » pour signifier que l'on passe par l'intermédiaire d'un sel de cellulose pour leur mise en œuvre.

1- Étude du motif (6 points)

Le motif de la macromolécule de la cellulose (C₆H₁₀O₅)_n est représenté ci-dessous :



- 1-1. Recopier le motif sur la copie et entourer les fonctions alcools.
 Préciser la classe pour chacune des fonctions alcools identifiées précédemment.

1-2. D'une manière générale, les alcools R-OH sont susceptibles de réagir avec les bases fortes ou les acides.

1-2-1. L'équation bilan de la réaction d'un alcool R-OH avec l'hydroxyde de sodium NaOH en solution aqueuse s'écrit :



Donner la formule semi-développée du produit A et préciser la famille de fonction présente dans ce composé.

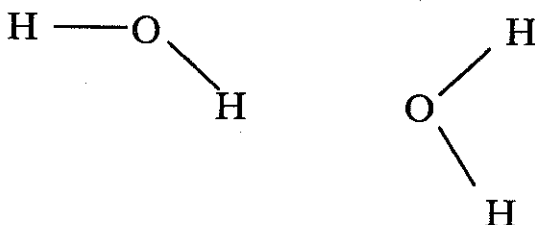
1-2-2. L'équation bilan de la réaction d'un alcool R-OH avec l'acide éthanóïque CH₃-COOH en solution aqueuse s'écrit :



Donner la formule semi-développée du produit B et préciser la famille de fonction présente dans ce composé.

1-3. Les chaînes polymériques de cellulose sont maintenues entre elles par des liaisons hydrogène.

Quelle est la nature de ce type de liaison ? Quels atomes sont mis en jeu ? Schématiser ce type de liaison entre deux molécules d'eau en recopiant et complétant le schéma ci-dessous :



2- Étude de quelques étapes de la préparation de la viscosse (7 points)

On utilise une solution à 20 % en masse d'hydroxyde de sodium NaOH, de densité $d = 1$. La première étape est la préparation de la solution alcaline.

2-1. Calculer la concentration molaire en ion sodium Na⁺ dans la solution.

A 700 mL de la solution précédente, on rajoute 10 % en masse de cellulose (on néglige les variations de volume).

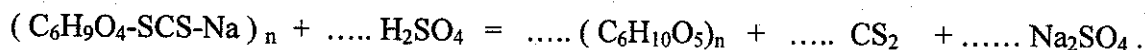
2-2. Calculer la concentration molaire en cellulose de degré de polymérisation $n = 600$.

La cellulose réagit avec l'hydroxyde de sodium.

2-3. Écrire l'équation bilan de la réaction en considérant qu'une seule fonction alcool par motif réagit.

On ajoute à la solution précédente du disulfure de carbone CS_2 . La solution obtenue est très visqueuse et peut donc être extrudée en milieu acide.

L'équation bilan représentant la dernière opération s'écrit:



2-4. Recopier cette équation bilan et l'équilibrer.

2-5. Le sel de sodium est un sous-produit de la réaction. Il faut l'évacuer des bains de régénération. Calculer la masse de sulfate de sodium Na_2SO_4 produite pour une production de 200 tonnes de cellulose par jour.

3- Les acétates de cellulose (5 points)

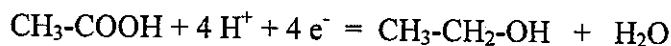
Les acétates de cellulose dont la fabrication a été mise au point en 1905 sont des esters de la cellulose et de l'acide acétique $\text{CH}_3\text{-COOH}$; ils sont solubles dans l'acétone.

3-1 Donner la formule semi développée de l'acétone. Donner son autre nom dans la nomenclature officielle.

3-2 L'acide éthanoïque peut être obtenu en oxydant de l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ par l'ion dichromate de formule $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Écrire la demi équation relative au couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ en milieu acide.

3-3 En utilisant la demi équation relative au couple $\text{CH}_3\text{-COOH} / \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$:



Écrire l'équation bilan de la réaction d'oxydo-réduction mise en jeu.

3-4 L'anhydride éthanoïque est obtenu à partir de l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{-COOH}$.

Écrire l'équation bilan de la réaction mise en jeu.

Quel est l'intérêt industriel d'utiliser l'anhydride d'acide plutôt que l'acide au cours de la réaction d'estérification de la cellulose ?

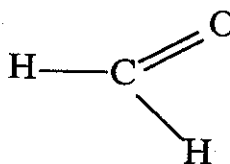
B- Un nouveau procédé de fabrication (2 points)

En 1970, la mise au point d'un nouveau solvant a permis de mettre la cellulose en solution « sans dérivation ». Il s'agit du *N-Méthyl Morpholine Oxyde* symbolisé par **NMMO**. Ce procédé n'intervient que dans la production de 5 % des celluloses régénérés.

Ce solvant, à la différence de la soude et de l'acide sulfurique est très cher et doit être totalement recyclé. Il ne génère aucun sel, mais peut subir diverses dégradations aux conséquences dangereuses.

Le NMMO peut se décomposer de deux manières :

- en donnant le NMorpholine et le composé



- en donnant le NMMorpholine et du dioxygène.

1- Donner le nom du composé formé au cours de la première réaction.

2- Quel risque représente la deuxième réaction, du fait de la production de dioxygène ?