

Une feuille A4 R/V manuscrite autorisée
La calculatrice et le téléphone portable sont interdits
La note sera rapportée sur 20 points
Durée : 1h30

I. Questions de cours (une ou plusieurs réponses possibles selon les questions) (5 points)

Question 1 – Dans la nature, **la photosynthèse** est à l'origine de la production :

1. de glucides et polyphénols.
2. uniquement de glucides.
3. d'eau et de glucides.
4. d'eau, de glucides et de polyphénols.

Question 2 – les **glucides** – quelles sont les affirmations justes ?

1. Les hémicelluloses sont des polymères de glucides à 5 et 6 carbones.
2. La cellulose n'est pas digérable par l'homme car le glucose, monomère dont elle est issue, n'est pas assimilable par notre organisme.
3. L'amidon est issu de la polymérisation du glucose.
4. Les oligosaccharides sont des glucides de plantes oléagineuses.

Question 3 – La **cellulose** – quelles sont les affirmations justes ?

1. La cellulose est un polymère de glucose qui possède, à ses deux extrémités, des fonctions alcools.
2. Dans la biomasse végétale, deux chaînes de cellulose sont liées entre elles par des liaisons covalentes.
3. La cellulose I est moins résistante que la cellulose II car elle est amorphe alors que la cellulose II est cristalline.
4. La cellulose gonfle au contact de solutions aqueuses alcalines concentrées.

Question 4 – La **réactivité en chimie organique** - quelles sont les affirmations justes ?

1. Une réaction d'oxydation est une réaction où l'espèce oxydée perd un ou plusieurs électrons.
2. Une réaction acido-basique est une réaction d'échange de protons H^+ .
3. Les simples liaisons C-O et C-H sont fortement polarisées donc très réactives.
4. Un carbocation est une espèce nucléophile, constituée d'un carbone hybridé sp^2 .

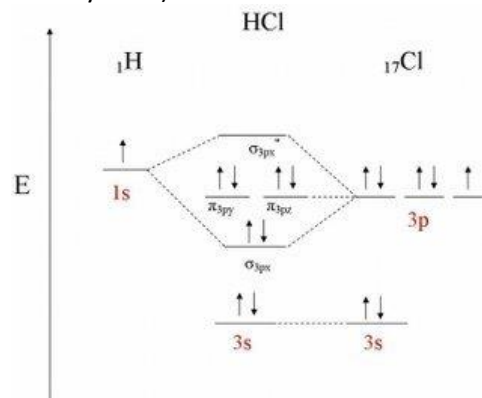
Question 5 – Les **réactions de dégradation** de la matière lignocellulosique - quelles sont les affirmations justes ?

1. La lignine est dépolymérisée dans une cuisson Kraft (conditions opératoires : NaOH 1 mole/l, 160°C, 3 heures de réaction) alors qu'elle est peu modifiée en milieu fortement acide
2. La cellulose est dépolymérisée en milieu fortement acide par attaque d'une des unités terminales du polymère
3. Le peeling de la cellulose est initié par l'attaque d'une des unités terminales du polymère. Il diminue le degré de polymérisation de la cellulose d'une cinquantaine d'unités glucose
4. L'hydrolyse alcaline de la cellulose dégrade davantage la cellulose que le peeling car elle cause la rupture des liaisons glycosidiques entre deux unités glucose de la cellulose.

II. Orbitales moléculaires (5 points)

La molécule d'acide chlorhydrique est HCl.

1. Donnez la configuration électronique de l'atome d'hydrogène (H possède 1 électron) et de l'atome de chlore (Cl possède 17 électrons) ; ainsi que leur nombre d'électron de valence.
2. Ecrivez la forme de Lewis de la molécule d'HCl
3. Le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de la molécule d'HCl est le suivant (notez qu'aucun des atomes n'est hybridé) :



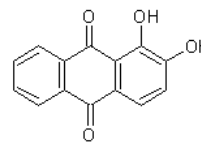
Quelles sont les orbitales atomiques qui se recouvrent ? Quel type d'orbitale(s) molaire(s) sont ainsi créées ? Quelles sont celles qui ne se recouvrent pas ? Que deviennent les orbitales atomique qui ne se recouvrent pas ? Au final, ce diagramme est-il en cohérence avec la forme de Lewis ? Justifiez

II. L'alizarine – un colorant naturel (5 points)

Pendant des siècles on a produit des vêtements teints avec un colorant, tiré de la racine de garance. La garance est une plante grimpante autrefois cultivée dans le sud de la France pour en tirer une substance colorante : l'alizarine. Cette teinture est connue depuis l'antiquité ; l'archéologue britannique Carter découvre des textiles teints avec de la garance dans la tombe de Tout-Ankh-Amon (1330 environ avant-J.C.).



La Garance



L'alizarine

L'alizarine a été isolée de la garance pour la première fois, par Robiquet en 1826. La synthèse de l'alizarine réalisée en 1868 par Graebe et Liebermann marqua la fin de la culture de la garance.

1. Quelle est la couleur de l'alizarine ? Justifiez votre réponse (une aide est disponible en annexe)
2. Les doublets non liants présents dans la molécule d'alizarine ne sont pas représentés dans la formule ci-dessus. Ajoutez-les.
3. Quelle est l'hybridation des 6 atomes de carbones présents dans le cycle aromatique de gauche dans l'alizarine ? Justifiez
4. Quelle est l'hybridation de l'atome d'oxygène des deux liaisons carbonyles (-C=O) ?
5. Quelle est l'hybridation de l'atome d'oxygène des deux fonctions alcools (-OH) ?

IV. Microfibrilles de cellulose

Les microfibrilles de cellulose sont aujourd’hui utilisées comme additifs bio-sourcés dans les matériaux (apport de renfort mécanique ou de propriétés barrières). Elles sont extraites d’une fibre végétale après élimination de la lignine et partielle oxydation de la cellulose par le système TEMPO favorisant l’extraction mécanique réalisée dans un deuxième temps.

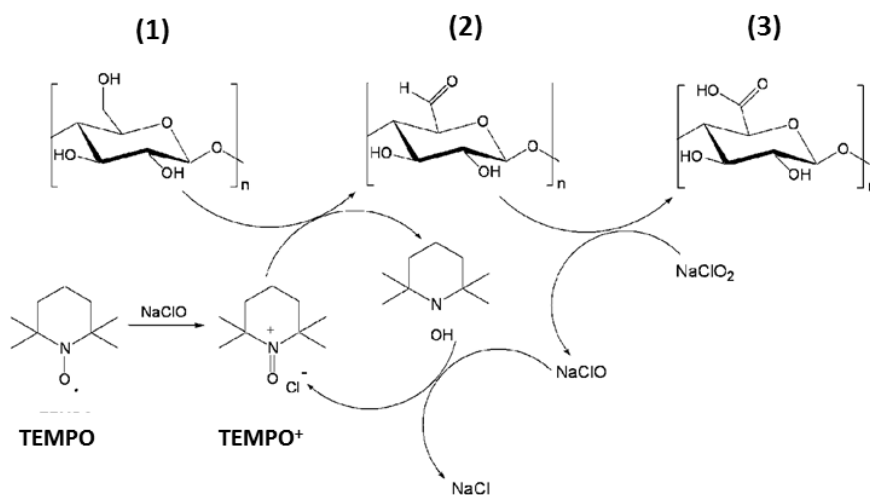
1. La lignine :

- Quel est le nom de l’unité constituant le polymère lignine ? Représentez cette unité.
- A partir la structure de cette unité, pouvez-vous donner la principale différence entre lignine de résineux et lignine de feuillus ?
- Pour dépolymériser la lignine dans le bois, quelles sont les liaisons inter-unités qui doivent être détruites ? Représentez deux unités lignine liées par ce type de liaison.

2. La cellulose :

- représentez la formule plane du polymère cellulose (pas la forme chaise) et, sur une des unités glucose représentée, donnez la numérotation des carbones.
- Qu’est-ce qu’une microfibrille élémentaire de cellulose ?

3. Le traitement chimique de la cellulose par le système TEMPO est donné dans la figure suivante. Ce traitement est réalisé à pH 9-10 environ, à température ambiante :



- On observe que la réaction a lieu sur le carbone en position 6 du motif glucose de la cellulose. Avant réaction avec l’espèce TEMPO⁺ **(1)**, le carbone en position 6 porte un alcool primaire qui devient après réaction un aldéhyde (HC=O) **(2)**. Quel est le degré d’oxydation du C en position 6 avant et après réaction. La réaction de TEMPO⁺ sur la cellulose est-elle une oxydation ou une réduction ? Justifiez. Combien d’électron(s) échange-t-elle ?
- La réaction se poursuit et l’aldéhyde en position 6 devient carboxyle **(3)**. Quel est le degré d’oxydation du carbone carboxyle ? La réaction qui se produit est-elle une oxydation ou une réduction ? Justifiez. Combien d’électron(s) échange-t-elle ?
- Après la réaction avec le système TEMPO, le degré de polymérisation de la cellulose reste intact. Si la réaction s’était produite sur le OH porté par l’atome de carbone en position 2, il y aurait eu un risque de dépolymérisation de la cellulose. Pourquoi (aucun mécanisme n’est demandé, juste une explication qualitative) ?

Annexe

On vous donne la couleur des composés organiques en fonction de la longueur d'onde absorbée :

$\lambda_{\text{max}} < 400 \text{ nm}$: blanc

$\lambda_{\text{max}} 400 - 450 \text{ nm}$: jaune

$\lambda_{\text{max}} 450 - 480 \text{ nm}$: orange

$\lambda_{\text{max}} 480 - 550 \text{ nm}$: rouge

$\lambda_{\text{max}} 550 - 600 \text{ nm}$: pourpre

$\lambda_{\text{max}} 600 - 700 \text{ nm}$: bleu