

Concours externe de l'agrégation de sciences physiques option physique

Corrigé de la composition de chimie

Partie A : Les sucres

I. Montée de la sève dans les arbres

I.1. Pression osmotique

a) Notons $G(P, T, n_A = n)$ la fonction enthalpie libre associée au corps pur A ; le potentiel chimique de A est égal à son enthalpie libre molaire à la température T et à la pression P.

$$\mu_A^*(P, T) = (\partial G / \partial n)_{P, T}$$

b) On a $dG = V.dP - S.dT + \mu_A^*.dn$ qui est une différentielle totale.

On applique le théorème de Schwartz : $(\partial \mu_A^* / \partial P)_{T, n} = (\partial V / \partial n)_{P, T}$

D'où : $(\partial \mu_A^* / \partial P)_{T, n} = V_m^*$

A température T constante, pour un système fixé, il vient : $d\mu_A^* = V_m^*.dP$

c) A droite : $\mu_{\text{Adroite}} = \mu_A^*(P, T)$ car le solvant est pur.

A gauche : $\mu_{\text{Agauche}} = \mu_A^*(P', T) + RT.Ln x_A$ avec x_A la fraction molaire de A et P' la pression dans le compartiment de gauche.

d) Condition d'équilibre du solvant : $\mu_{\text{Agauche}} = \mu_{\text{Adroite}}$

e) Exprimons cette condition d'équilibre avec les deux expressions du potentiel chimique :

$$\mu_A^*(P', T) + RT.Ln x_A = \mu_A^*(P, T)$$

$$\mu_A^*(P', T) - \mu_A^*(P, T) = -RT.Ln x_A > 0 \quad \text{car } x_A < 1$$

Or $\mu_A^*(P', T) - \mu_A^*(P, T) = V_m^*(P' - P)$ d'après la question b), en supposant V_m^* indépendant de la pression, donc $V_m^*(P' - P) > 0$ et $P' > P$

On notera : $\pi = P' - P$ la surpression de gauche appelée pression osmotique.

f) On a $V_m^*. \pi = -RT.Ln x_A$ avec $x_A = 1 - x_B$

$$= -RT.Ln(1 - x_B)$$

$$\approx RT. x_B \quad (\text{D.L. au } 1^{\text{er}} \text{ ordre en } x_B \ll 1)$$

Or $x_B = n_B / (n_A + n_B) \approx n_B / n_A$ car $n_B \ll n_A$: la solution est très diluée.

Ainsi : $V_m^*. \pi = RT.n_B / n_A$

$$n_A. V_m^*. \pi = RT. n_B$$

Or $n_A. V_m^* = V_{\text{droite}} = V = V_{\text{gauche}}$ (approximation du sujet ; solution diluée)

Ainsi : $V. \pi = RT.n_B$

$$\pi.V = n_B.RT \quad \text{ou} \quad \pi = n_B.RT/V$$

I.2. AN : cas de la sève d'érable

a) On peut écrire aussi $\pi = C/M_{\text{saccharose}} \cdot RT$

AN : $\pi = 10 \cdot 10^3 / 342 \cdot 8,31 \cdot 290$ car $M_{\text{saccharose}} = 342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\pi = 0,70 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 0,70 \text{ bar}$$

b) $\pi = \rho \cdot g \cdot h$ donne $h = \pi / \rho \cdot g$

AN : $h = 0,70 \cdot 10^5 / 10^3 \cdot 9,8$

$h \approx 7 \text{ m}$ La pression osmotique n'explique pas la montée de la sève dans les grands arbres. C'est l'évapotranspiration par les feuilles.

II. Contrôle de qualité d'un sirop d'érable

II.1. Dosage du saccharose dans une sève d'arbre

a) Equation de l'hydrolyse :
$$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$
 saccharose glucose fructose

b) On ajuste le pH à 8. En milieu basique : le diiode dismute.

Equation de la dismutation :
$$3 \text{I}_2 + 6 \text{HO}^- = \text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$$

c) A pH = 8, l'oxydant n'est pas le diiode I_2 , mais l'ion iodate IO_3^- .

Equation de l'oxydation du glucose :
$$3 \text{RCHO} + \text{IO}_3^- + 3 \text{HO}^- = 3 \text{RCOO}^- + \text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$$

d) Retour en milieu acide : rétrodismutation des ions iodate IO_3^- qui restent :

Equation de rétrodismutation :
$$\text{IO}_3^-_{\text{restant}} + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}^+ = 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$$

Ainsi, on régénère I_2 que l'on sait doser.

e) Equation de dosage :
$$\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$$

$$[E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-})] / 0,03$$

$$K^\circ = 10$$

$$K^\circ = 10^{(0,62 - 0,09) / 0,03}$$

$$K^\circ = 5 \cdot 10^{17}$$

(méthodes classiques)

f) A l'équivalence, il y a changement de réactif limitant ; les quantités de matière satisfont la relation :
$$n_{\text{thiosulfate versé}} = 2 \cdot n_{\text{diiode à doser}}$$

On peut utiliser de l'empois d'amidon ou du thiodène comme indicateurs de fin de réaction : on observera la disparition de la couleur bleu à l'équivalence.

g) Les valeurs numériques intervenant dans le calcul de dosage sont données avec précision (trois chiffres). Les données associées aux solutions acides ou basiques permettant juste d'ajuster le pH n'ont pas besoin d'être précises (un chiffre).

h) La concentration du glucose est égale à celle du saccharose initial soit C_1 (réaction totale d'après le sujet).

On a :
$$n_{\text{glucose dosé}} = 3 n_{\text{IO}_3^- \text{ consommé}} \\ = 3 \cdot (n_{\text{IO}_3^- \text{ initial}} - n_{\text{IO}_3^- \text{ restant}})$$

Soit
$$(V_3/V_2)C_1V_1 = 3 \cdot (n_{\text{I}_2 \text{ initial}} / 3 - n_{\text{thiosulfate}} / 6) \\ = (n_{\text{I}_2 \text{ initial}} - n_{\text{thiosulfate}} / 2) \\ = (C_4V_4 - C_5V_5 / 2)$$

On en tire : $C_1 = (V_2/V_1V_3) \cdot (C_4V_4 - C_5V_5/2)$

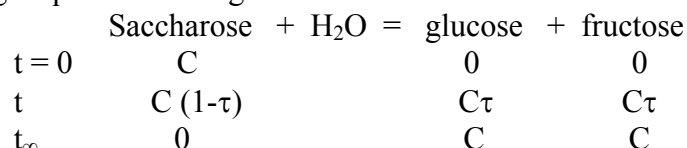
AN : $C_1 = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Ou bien $C'_1 = 3,00 \cdot 10^{-2} \cdot 342$

$C'_1 = 10,3 \text{ g.L}^{-1}$: Accord avec la question I.2.

II.2. Détermination de l'adultération d'un sirop d'érable par SMRI

- a) Le sucre de canne est moins cher et le mélange des deux oses produits est plus sucré que le saccharose seul.
- b) Au cours de l'hydrolyse, le pouvoir rotatoire de la solution change de signe. En effet, considérons une solution de saccharose de concentration molaire C. Son hydrolyse produit un mélange équimolaire de glucose et fructose.



d'après la loi additive de Biot :

A $t = 0$: $\alpha_0 = [\alpha]_{\text{saccharose}} \cdot l \cdot M_{\text{saccharose}} C$

A t_∞ : $\alpha_\infty = [\alpha]_{\text{glucose}} \cdot l \cdot M_{\text{glucose}} \cdot C + [\alpha]_{\text{fructose}} \cdot l \cdot M_{\text{fructose}} \cdot C$

AN : $l = 1 \text{ dm}$; $M_{\text{saccharose}} = 342 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{\text{glucose}} = M_{\text{fructose}} = 180 \text{ g.mol}^{-1}$.

$\alpha_0 = 65,342 \cdot C$ positif

$\alpha_\infty = (52,2 - 92) \cdot 180 \cdot C$ négatif

Pour la valeur de τ notée τ_{inv} , le pouvoir rotatoire change de signe : il y a inversion.

Calculons τ_{inv} : $65,342 \cdot C (1 - \tau_{\text{inv}}) + (52,2 - 92) \cdot 180 \cdot C \cdot \tau_{\text{inv}} = 0$

D'où $\tau_{\text{inv}} = 0,76$.

c) Equation de la fermentation : $C_6H_{12}O_6 = 2 CH_3-CH_2OH + 2 CO_2$

d) L'éthanol forme un azéotrope avec l'eau. Le distillat est constitué de l'azéotrope et non d'éthanol pur. Ce n'est pas gênant ici.

e) Deux atomes sont isotopes l'un de l'autre si leurs noyaux ne diffèrent que par leur nombre de neutrons. Ils ont le même nombre de protons et donc le même numéro atomique : ce sont deux atomes du même élément.

Exemples : ^{13}C isotope stable et ^{14}C isotope instable du carbone ^{12}C . Ils appartiennent tous les trois à l'élément ${}_6C$.

Le carbone ^{13}C est utilisé en RMN et le carbone ^{14}C pour la datation des objets anciens.

f) La spectrométrie de masse est une technique d'analyse qualitative et quantitative. Elle permet l'identification de molécules d'un échantillon, en analysant les différents constituants après ionisation et parfois fragmentation. Des champs électriques et magnétiques permettent de séparer les ions obtenus en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Un spectromètre est composé de quatre parties :

- Le système d'introduction de l'échantillon : On introduit les substances à l'état liquide ou solide ; il peut y avoir un système de séparation (CPG, CPL...).
- La source : les substances y sont vaporisées, ionisées et parfois fragmentées.
- L'analyseur : par application d'un champ magnétique (et/ou électrique) les ions sont triés en fonction de leur rapport m/z.

- Le détecteur et l'enregistreur : le détecteur collecte les ions en fonction de leur rapport m/z et l'enregistreur convertit les informations en spectre de masse.

g) L'ordre de grandeur est 1 %. Les échantillons sont moins riches en ^{13}C que la référence. La référence étalon est particulièrement riche en ^{13}C afin de bien différencier les autres échantillons.

h) La valeur de $\delta^{13}\text{C}$ a augmenté par rapport à celle du sirop d'érable : le sucre ajouté est du sucre de canne. Si on note s le pourcentage massique en sucre de canne ajouté on a :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{trafiqué}} = s \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{canne}} + (1-s) \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{érable}}$$

D'où :
$$s = (\delta^{13}\text{C}_{\text{trafiqué}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{érable}}) / (\delta^{13}\text{C}_{\text{canne}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{érable}})$$

AN : $s = (-20,6 + 23,0) / (-12,5 + 23)$

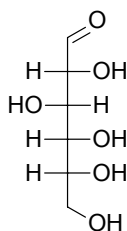
$s = 23 \%$

Cette valeur est minimale car les fraudeurs ont pu ajouter du sucre de betterave qui compenserait, en unité $\delta^{13}\text{C}$, une partie du sucre de canne ajouté.

III. Les sucres ne sont pas uniquement des sources d'énergie

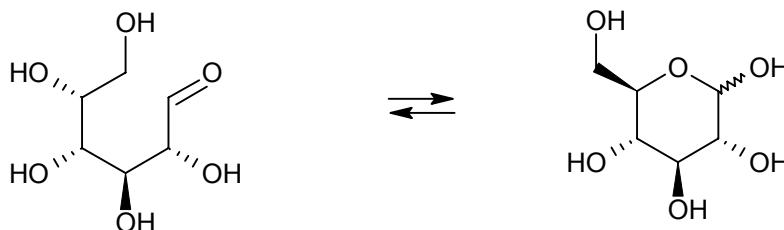
III.1. Mutarotation du glucose

a) En représentation de Fischer, avec la fonction aldéhyde en haut, le groupe OH de l'atome de carbone n°5 (c'est-à-dire le dernier carbone asymétrique vers le bas) est à droite.



b) Nom officiel : 2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal

c) Il s'agit d'une hémiacétalisation intramoléculaire. Le sujet indique plus haut que le cycle a 6 atomes : la réaction se fait donc avec le groupe OH de l'atome de carbone n° 5.



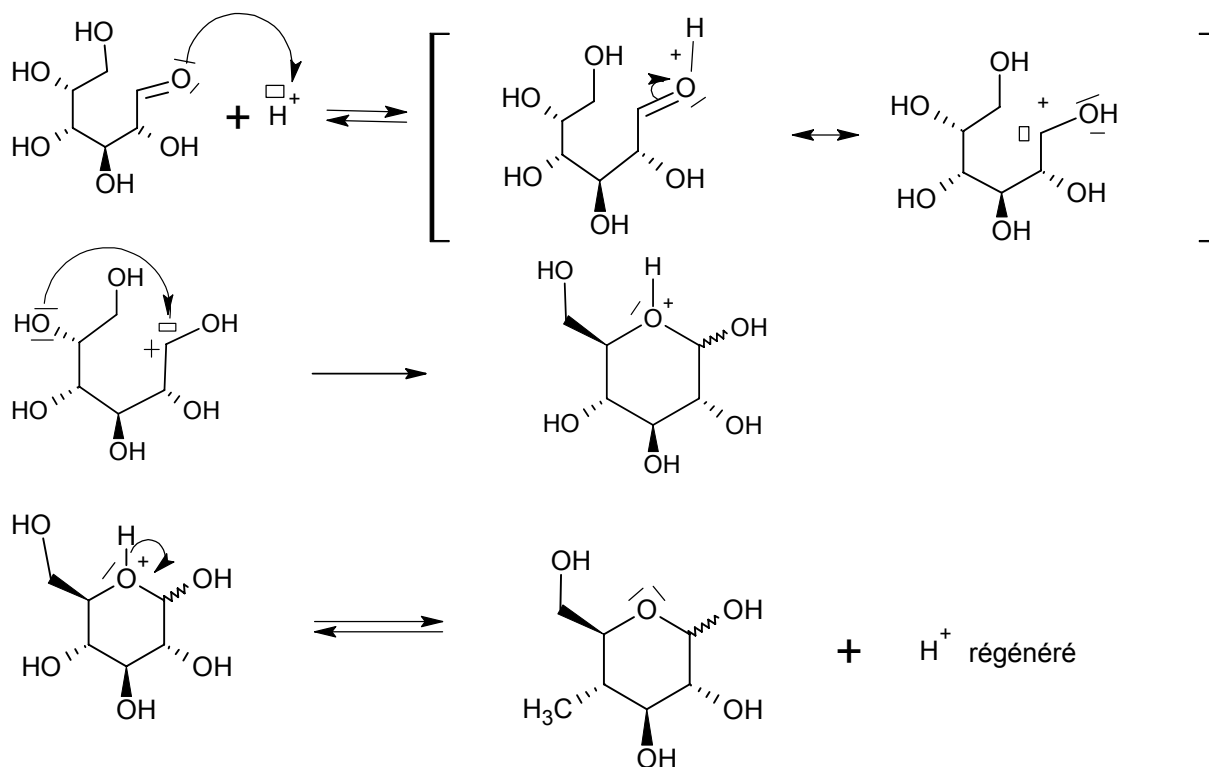
d) La transformation est sous contrôle thermodynamique.

On a $\Delta_r H^\circ_{\text{intra}} \approx \Delta_r H^\circ_{\text{inter}}$ car on brise et on forme les mêmes liaisons.

En revanche : $\Delta_r S^\circ_{\text{intra}} \approx 0$ (même nombre de particules) et $\Delta_r S^\circ_{\text{inter}} < 0$ (le nombre de particules diminue) donc $\Delta_r S^\circ_{\text{intra}} > \Delta_r S^\circ_{\text{inter}}$

Comme $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = -RT \cdot \ln K^\circ$ alors $\Delta_r G^\circ_{\text{intra}} < \Delta_r G^\circ_{\text{inter}}$ et $K^\circ_{\text{intra}} > K^\circ_{\text{inter}}$.

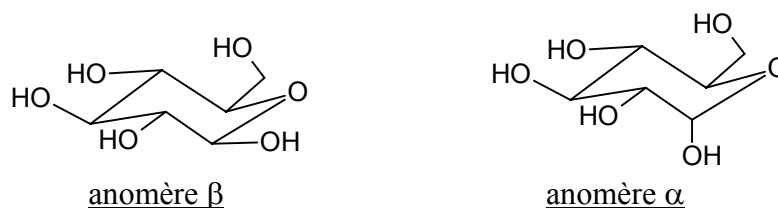
e) Mécanisme de l'hémiacétalisation en 3 étapes : activation du carbonyle avec H^+ , addition nucléophile du OH du C_5 sur le carbone de l'aldéhyde et déprotonation.



f) Le nouveau carbone asymétrique formé, appelé carbone anomérique, peut être de configuration R ou S car le carbonyle peut être attaqué de chaque côté de son plan. On peut donc avoir les deux diastéréoisomères suivants :



g)



h) L'anomère β est plus stable car tous les groupes sont en position équatoriale.

i) Il s'établit un équilibre : anomère α = anomère β par l'intermédiaire de la forme ouverte. Le pouvoir rotatoire spécifique est donc le même à l'équilibre.

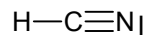
j) Approximation : on néglige la fraction de la forme ouverte devant celles des anomères.

$[\alpha] = x[\alpha]_{\alpha} + (1-x)[\alpha]_{\beta}$ avec $x =$ fraction massique ou molaire (car même masse molaire) en α -D-glucose. D'où $x = ([\alpha] - [\alpha]_{\beta}) / ([\alpha]_{\alpha} - [\alpha]_{\beta})$

AN: $x = (52,2-19,0) / (112-19,0)$ soit $x = 0,36$. OK, l'anomère α est minoritaire (moins stable).

III.2. Etude d'un glycoside protecteur

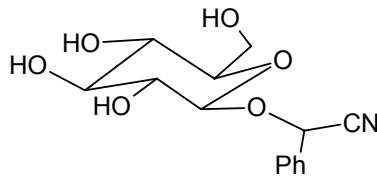
a) H-CN est de type AX₂, linéaire :



b) Vers pH = 7, présence de quelques ions CN⁻ qui vont jouer le rôle de catalyseur (pK_a du couple HCN/CN⁻ = 9,2)

Mécanisme en 2 étapes : addition nucléophile de CN⁻ sur le carbonyle, protonation de l'alcoolate par HCN qui régénère le catalyseur CN⁻.

c) Formule de C (tout équatorial) :



Mécanisme: 2^{ème} partie de l'acétalisation en 4 étapes : activation du OH anomérique avec H⁺, départ de H₂O, addition nucléophile du groupe OH de B, puis déprotonation.

d) La salive ou l'intestin contiennent des enzymes qui faciliteront l'hydrolyse du glycoside. Une fois la cyanhydrine libérée, il peut se former de l'acide H-CN, poison violent, puisque la transformation (1) est renversible.

e) Protection des alcools ou phénols :

- par synthèse de Williamson avec un alcoolate
- par estérification
- par formation d'un acétal avec le dihydropyrane (DHP)
- par formation d'un éther silylé avec un chlorotrialkylsilane.

Partie B : Les enzymes et la catalyse enzymatique

I. Cinétique de Michaelis-Menten

I.1. Profil E_p = f(CR) avec la première barrière plus élevée. ES est l'intermédiaire réactionnel (minimum d'énergie).

I.2.a) Equation : S = P (E est catalyseur)

b) $v = d[\text{P}] / dt$

c) $v = k_2[ES]$ (1) ; on doit chercher [ES]

- AEQS appliquée à ES : $d[ES]/dt = 0 = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES]$
on en tire $(k_{-1} + k_2) / k_1 = [E][S] / [ES]$ (2)

- Conservation de l'enzyme : $[E]_0 = [E] + [ES]$
 $= [ES][1 + ([E] / [ES])]$
 $= [ES][1 + ((k_{-1} + k_2) / k_1)[S]]$ d'après (2)

On en tire $[ES] = [E]_0 / [1 + ((k_{-1} + k_2) / k_1)[S]]$

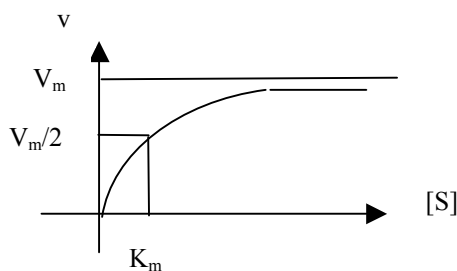
- On injecte [ES] dans (1) : $v = k_2[E]_0 / [1 + ((k_{-1} + k_2) / k_1)[S]]$

- Posons : $V_m = k_2 \cdot [E]_0$ et $K_m = (k_{-1} + k_2) / k_1$
alors on trouve bien :

$$v = V_m / [1 + (K_m / [S])]$$

- Unités SI : V_m homogène à v donc en $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 K_m homogène à $[S]$ donc en mol.L^{-1}

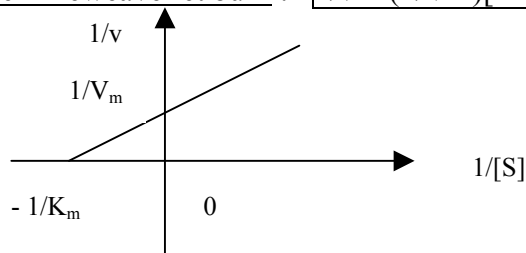
I.3. a)



Interprétations physiques : * $[S] \rightarrow \infty, v \rightarrow V_m = v_{\max}$
* pour $v = V_m/2$ on a $[S] = K_m$

b) L'enzyme sera d'autant plus efficace que la vitesse sera élevée à "substrat faible", donc que la constante de Michaelis K_m sera faible.

I.4. a) Représentation de Lineweaver et burk : $1/v = (1/V_m)[1 + (K_m / [S])]$ affine en $1/[S]$



Ordonnée à l'origine des abscisses: on lit $1/V_m$ d'où V_m

Abscisse à l'origine des ordonnées : on lit $-1/K_m$ d'où K_m

Remarque : on peut aussi utiliser la pente K_m/V_m .

b) On utilise ce modèle affine.

Régression linéaire : $r = 0,9997$ correct.

Résultats : $V_m = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

$$K_m = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad (\text{Rq : en général : } 10^{-6} < K_m < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$$

c) $V_m = k_2 \cdot [E]_0$ permet de déterminer k_2 puisque $[E]_0$ est connu.
En revanche, $K_m = (k_{-1} + k_2) / k_1$ ne suffit pas à trouver k_1 et k_{-1} . Il manque une équation.

I.5.a) $v = d[P]/dt = k_2[ES]$ ramenée en molécule P par unité de temps montre que :

Le « turnover » est k_2 .

Or on a vu que $V_m = k_2 \cdot [E]_0$ donc $k_2 = V_m/[E]_0$

$$\text{AN : } k_2 = 5,0 \cdot 10^{-6} / 10^{-7}$$

$$k_2 = 50 \text{ min}^{-1}$$

b) $e = k_2/K_m$

$$\text{AN : } e = 50/1,0 \cdot 10^{-4}$$

$$e = 5,0 \cdot 10^{+5} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

I.6. a) On a toujours : $v = d[P]/dt = [P]' = k_2[ES]$ donc $d^2[P]/dt^2 = [P]'' = k_2 \cdot d[ES]/dt$

On a encore : $d[ES]/dt = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES]$ ($\neq 0$ en revanche)

Enfin : $[E]_0 = [E] + [ES]$ soit $[E] = [E]_0 - [ES]$

On combine les trois expressions : $[P]'' = k_2 [k_1([E]_0 - [ES])[S] - (k_{-1} + k_2)[ES]]$

Enfin on élimine $[ES]$ avec $[ES] = [P]' / k_2$

On arrive à : $[P]'' = k_2 [k_1([E]_0 - ([P]'/k_2))[S] - (k_{-1} + k_2)([P]'/k_2)]$

Ou bien : $[P]'' + (k_{-1} + k_2 + k_1[S])[P]' = k_1 k_2 [E]_0 [S]$

Posons : $a = k_{-1} + k_2 + k_1[S]$ et $b = k_1 k_2 [E]_0 [S]$

On peut considérer a et b constantes si le substrat est en grand excès : $[S] \approx [S]_0$

On arrive alors à l'équation différentielle proposée : $[P]'' + a[P]' = b$

b) Résolution : équation différentielle en $[P]'$:

Solution : $[P]' = (b/a)(1 - e^{-at})$ car $[P]'_0 = 0$

D'où : $[P] = (b/a) [t + (e^{-at}/a) - (1/a)]$ car $[P]_0 = 0$

En supposant : $at \rightarrow \infty$ alors il reste : $[P] = (b/a)t - (b/a^2)$ qui est bien une fonction affine.

c) On trace $[P] = f(t)$: on détermine a et b avec pente et ordonnée à l'origine.

Puis $a = k_{-1} + k_2 + k_1[S]$ et $b = k_1 k_2 [E]_0 [S]$ permettent de remonter à k_1 et k_{-1} puisque k_2 , $[S]_0$ et $[E]_0$ sont connus.

II. Régulations de l'activité enzymatique

II.1. Cinétique contrôlée par la diffusion

a) L'eau est exclue car elle gêne la progression interne du substrat vers le site actif. Elle crée des liaisons faibles, par exemple des liaisons H, avec le site actif ou même avec le substrat. Celles-ci sont en compétition avec les liaisons substrat-enzyme induisant la progression interne et donc les affaiblissent.

b) Au voisinage du site actif : $C_0 = 0$

c) Notons $\Phi(r,t)$ le flux molaire radial de particules de substrat qui se dirige vers l'enzyme. Faisons un bilan des quantités n de particules dans la « tranche » d'épaisseur dr comprise entre $r+dr$ et r entre les instants t et $t+dt$.

$$\begin{aligned} d^2n &= dn_{\text{entre en } r+dr} - dn_{\text{sort en } r} - d^2n_{\text{créé}} \\ &= (\Phi(r+dr,t) - \Phi(r,t)).dt - 0 \\ &= (\partial\Phi/\partial r).dr.dt \end{aligned}$$

Or en régime stationnaire $d^2n = 0$ donc $(\partial\Phi/\partial r) = 0$: Φ ne dépend pas de r . Comme d'autre part il ne dépend pas de t puisque le régime est stationnaire alors $\Phi(r,t) = \Phi = \text{cste pure}$.

Unité : Φ est en mol.s^{-1} .

d) $\Phi = \iint \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} = -j.S$ car \mathbf{j} selon $-\mathbf{u}_r$ et $d\mathbf{S}$ selon \mathbf{u}_r . (vecteurs en gras)

avec $j = -D.dC/dr$ (loi de Fick en symétrie sphérique) et $S = 4\pi r^2$

Donc $\Phi = 4\pi D.r^2.dC/dr$

On sépare les variables et on intègre entre $r = R$ ($C = C_0 = 0$) et $r = \infty$ ($C = C_\infty$).

On obtient : $\Phi = 4\pi.D.R.C_\infty$.

e) $v = -d[\text{Substrat}]/dt = \Phi \cdot N_A \cdot C_{\text{enzyme}} = 4\pi.D.R.N_A.C_\infty.C_{\text{enzyme}}$

Ainsi la réaction est d'ordre global 2 et $k_{\text{diffusion}} = 4\pi.D.R.N_A$

f) AN : $k_{\text{diffusion}} = 4\pi.2,0.10^{-12}.2.10^{-9}.6,02.10^{23}$

$$k_{\text{diffusion}} = 3,0.10^4 \text{ m}^3$$

ou $k_{\text{diffusion}} = 3,0.10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

On note que D est très petit : accord avec le fait que la diffusion limite le processus.

II.2. Inhibiteurs compétitifs

a) On a encore $v = d[P]/dt = k_2[ES]$ (1)

- De même : AEQS appliquée à ES : $d[ES]/dt = 0 = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES]$
on en tire $(k_{-1} + k_2) / k_1 = K_m = [E][S] / [ES]$ (2)

- En revanche : Conservation de l'enzyme : $[E]_0 = [E] + [ES] + [EI]$
 $= [ES][1 + ([E]/[ES]) + ([EI]/[ES])]$
 $= [ES][1 + (K_m/[S]) + (K_m[I]/K_I[S])]$ d'après (2) et K_I

On en tire $[ES] = [E]_0 / [1 + (K_m/[S])(1 + ([I]/K_I))]$

- On injecte $[ES]$ dans (1) : $v = k_2[E]_0 / [1 + (K_m/[S])(1 + ([I]/K_I))]$

- Posons : $V_m = k_2[E]_0$ inchangé

et $K'_m = K_m [1 + ([I]/K_I)] > K_m$ donc enzyme moins efficace

On trouve bien : $v = V_m / [1 + (K'_m/[S])]$

Conclusion : Même expression avec K'_m plus grande, et ce d'autant plus que la concentration de l'enzyme est élevée.

b) Courbe (a) : en absence d'inhibiteur

Courbe (b) : avec l'inhibiteur compétitif car même V_m et $K'_m > K_m$

Courbe (c) : avec l'inhibiteur non compétitif par déduction. (On remarque que pour lui, les K_m sont les mêmes mais les V_m différents).

c) On reprend l'expression de v :
$$v^- = k_2^- [E]_0 / [1 + (K_m^- / [S^-])(1 + ([S^+] / K_m^+))]$$

car $[I] = [S^+]$ et $K_I = K_m^+$

On inverse les exposants + et - pour v^+ .

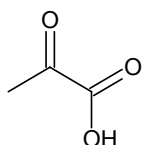
d) Le calcul donne :
$$v^- / v^+ = e^- [S^-] / e^+ [S^+]$$

On parle de constante de spécificité car si $e^- \gg e^+$ alors $v^- \gg v^+$. L'efficacité sélective entraîne l'exclusivité d'une des deux réactions.

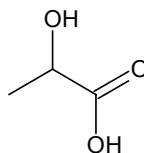
e) On a : $e^- \gg e^+$. La CPA est très efficace avec S^- . Il reste S^+ isolé qui ne réagit quasiment pas. On sépare les énantiomères.

III.1. La transformation d'oxydo-réduction stéréosélective

a)



Acide pyruvique
Acide 2-oxopropanoïque

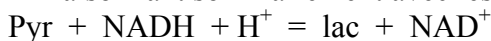


Acide lactique
Acide 2-hydroxypropanoïque

b) Les pKa respectifs des acides pyruvique et lactique sont 2,5 et 3,9. Dans « les conditions biologiques », c'est-à-dire à pH = 7, les formes basiques prédominent.

c) $\text{pyr} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{lac}$
 $\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{NADH}$

d) En raisonnant sommairement avec les valeurs de E° , il vient :



Il s'agit d'une hydrogénation du pyruvate. Mais une enzyme catalyse les deux sens d'une réaction. L'incohérence n'est qu'apparente.

e)
$$K_{\text{app}} = 10 \quad (\text{méthodes classiques})$$

AN : $K_{\text{app}} = 2,2 \cdot 10^4$

f) $K_{\text{app}} = [\text{lac}][\text{NAD}^+] / [\text{pyr}][\text{NADH}]$

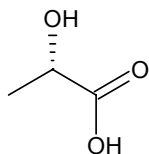
$K = [\text{lac}][\text{NAD}^+] / [\text{pyr}][\text{NADH}]h$ donc $K = K_{\text{app}} / h$ AN : $K = 2,2 \cdot 10^{11}$

Remarque : on peut aussi calculer les E° à partir des E° .

g) La nature doit forcément recycler NAD^+ en NADH .

h) Règles C.I.P. : $\boxed{\text{OH} > \text{COOH} > \text{CH}_3 > \text{H}}$

D'où le stéréoisomère S :



III.2. Synthèse stéréosélective biomimétique

a) Une solution tampon est une solution dont le pH est peu influencé par l'apport extérieur modéré de constituants acides ou basiques ou par une dilution modérée.

b) Pour une solution tampon de $\text{pH} = 7,4$, on utilise le couple $(\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-})$ puisque $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$. A ce pH, les formes H_3PO_4 et PO_4^{3-} sont négligeables.

$$K_a = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \text{ donne } \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{D'autre part, } [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = C$$

On résoud le système :

$$\text{AN : } - \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{0,2} = 1,58$$

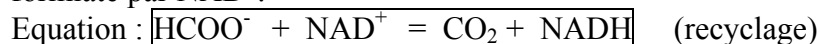
$$- [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{On obtient : } - [\text{HPO}_4^{2-}] = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$- [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

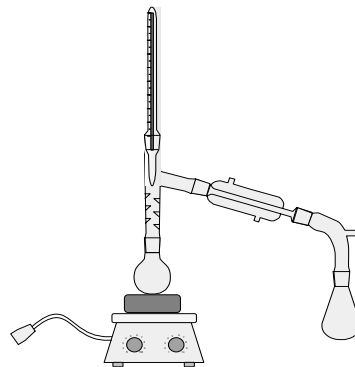
On peut mélanger 100 mL de solution de dihydrogénophosphate de sodium à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ avec 158 mL de solution d'hydrogénophosphate de sodium à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (mélange invariant).

c) L'enzyme formiate déshydrogénase catalyse la réaction de « déshydrogénation » du formiate par NAD^+ .



Le sous-produit est le gaz CO_2 qui se dégage et ne gêne pas.

d) On aurait pu utiliser NaBH_4 . La réduction ne serait pas stéréosélective, on obtiendrait un racémique. On pourrait le vérifier avec le polarimètre de Laurent : le pouvoir rotatoire du produit serait nul.



e) Montage classique de distillation fractionnée :

f) NADH est en défaut mais il est catalytique, il est recyclé. Le pyruvate est donc le réactif limitant.

Donc le rendement vaut $r = n_{lac}/n_{pyl}$ AN : $r = (8,1/90)/0,1$ soit $r = 90\%$.

III.3. Etude du polymère polyacrilamide PAAM

a) Un polymère est un matériau constitué d'un ensemble de macromolécules.

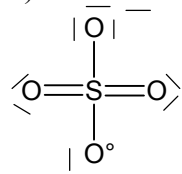
b) On « immobilise » les enzymes sur le PAAM pour les récupérer facilement.

c) Nom : propénamide

d) C'est une hydratation : $CH_2=CH-CN + H_2O = CH_2-CH-CO-NH_2$

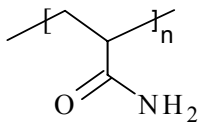
En biocatalyse, les conditions sont plus douces et plus sélectives : on s'arrête plus facilement à l'amide ; pas de risque d'hydrolyse en acide carboxylique.

e) 15 doublets :



f) Le radical anion est l'initiateur de radicaux. On peut aussi utiliser les radicaux issus des amorceurs classiques : peroxyde de benzoyle ou AIBN.

g) Mécanisme classique de polymérisation radicalaire (initiation, propagation, rupture)
Formule du polymère :



h) Il forme des liaisons H avec l'eau. Les propriétés du PAAM sont toutes liées à son hydrosolubilité. Son domaine d'utilisation principal met en œuvre sa capacité à agréger les impuretés contenues dans les solutions aqueuses.

i) Le milieu acide ou basique catalyse l'hydrolyse des fonctions amides.

j) Réticulation : on obtient un polymère tridimensionnel.

Partie C : Les métaux en biologie, le cas du fer

I. Le fer, exemple de métal de transition

I.1. Atomistique; champ cristallin

a) Un élément de transition est un élément chimique à sous-couche (n-1)d incomplète à l'état élémentaire ou dans un état d'oxydation stable.

- b) Fe est en $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
- c) Fe^{2+} est en $4s^0 3d^6$ et Fe^{3+} en $4s^0 3d^5$
- d) Ce sont des acides de Lewis : ils ont une grande affinité pour les ligands, bases de Lewis. On peut citer aussi leur petite taille et leur forte charge électrostatique.
- e) Deux schémas attendus : complexe octaédrique et levée partielle de dégénérescence des niveaux d'énergie des OA d. Ecart énergétique e_g/t_{2g} faible : 4 électrons sur 6 sont célibataires d'où le paramagnétisme.

I.2. Contrôle entropique de l'effet chélate

- a) On a : $\Delta_r H^\circ_a \approx \Delta_r H^\circ_b$ car on brise et on forme les mêmes liaisons.
- b) En revanche : $\Delta_r S^\circ_a \approx 0$ (même nombre de particules) et $\Delta_r S^\circ_b > 0$ (le nombre de particules et donc le désordre augmentent) donc $\Delta_r S^\circ_b > \Delta_r S^\circ_a$.
- c) Comme $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K^\circ$ alors $\Delta_r G^\circ_b < \Delta_r G^\circ_a$ et $K^\circ_b > K^\circ_a$. Ainsi le complexe le plus stable est le complexe avec le ligand bidenté chélatant. La raison thermodynamique est entropique (puisque $\Delta_r H^\circ_a \approx \Delta_r H^\circ_b$) d'où le titre.
- d) On peut citer l'EDTA, utilisé dans certains savons liquides pour piéger les ions calcium.

I.3. Influence du ligand sur les propriétés rédox de l'ion Fe^{2+}

- a) $Fe(o-phen)_3^{3+} + e^- = Fe(o-phen)_3^{2+}$
- b) Nernst : $E = E^\circ (Fe(o-phen)_3^{3+}/Fe(o-phen)_3^{2+}) + RT/F \cdot \ln ([Fe(o-phen)_3^{3+}] / [Fe(o-phen)_3^{2+}])$
- c) Méthodes classiques (unicité du potentiel ou utilisation des $\Delta_r G^\circ$) :

$$E^\circ (Fe(o-phen)_3^{3+}/Fe(o-phen)_3^{2+}) = E^\circ (Fe^{3+}/Fe^{2+}) + RT/F \cdot \ln (\beta_3 (Fe(o-phen)_3^{2+}) / \beta_3 (Fe(o-phen)_3^{3+}))$$

$$AN : E^\circ (Fe(o-phen)_3^{3+}/Fe(o-phen)_3^{2+}) = 0,77 + 0,06 \cdot (21,3 - 14,3)$$

$$E^\circ (Fe(o-phen)_3^{3+}/Fe(o-phen)_3^{2+}) = 1,19 \text{ V} > 0,77 \text{ V}$$

- d) $A(\lambda) = l \cdot \sum \varepsilon_i(\lambda) \cdot C_i$ avec :

- A : absorbance de la solution à la longueur d'onde choisie (sans unité)
 - l : longueur de cuve (m)
 - i : indice des solutés qui absorbent
 - C_i : concentration de ces solutés ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
 - ε_i : coefficient d'absorption molaire du soluté i à la longueur d'onde choisie ($\text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$).
- La loi de Beer-Lambert est valable pour $A < 2$ environ.

e) $A_{ox} = \varepsilon_{ox} \cdot l \cdot C$

$$\begin{aligned}
 A &= \epsilon_{\text{ox}} \cdot l \cdot C_{\text{ox}} + \epsilon_{\text{red}} \cdot l \cdot C_{\text{red}} \\
 &= \epsilon_{\text{ox}} \cdot l \cdot \alpha \cdot C + \epsilon_{\text{red}} \cdot l \cdot (1-\alpha) \cdot C \quad \text{avec } \alpha = C_{\text{ox}}/C \text{ et } (1-\alpha) = C_{\text{red}}/C \\
 &\quad \text{(conservation de la concentration totale)} \\
 A_{\text{red}} &= \epsilon_{\text{red}} \cdot l \cdot C
 \end{aligned}$$

On en tire : $A = \alpha \cdot A_{\text{ox}} + (1-\alpha) \cdot A_{\text{red}}$ soit $\alpha = (A - A_{\text{red}}) / (A_{\text{ox}} - A_{\text{red}})$

$$\text{Et } \boxed{[\text{Fe(o-phen)}_3^{3+}] / [\text{Fe(o-phen)}_3^{2+}] = \alpha / (1-\alpha) = (A - A_{\text{red}}) / (A_{\text{ox}} - A)}$$

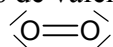
f) $E^\circ = E - RT/F \cdot \ln [(A - A_{\text{red}}) / (A_{\text{ox}} - A)]$
 AN : $E^\circ = 1,16 - 0,06 \log [(0,80 - 0,45) / (1,8 - 0,80)]$
 $E^\circ = \underline{1,19 \text{ V}}$ même résultat qu'au c).

g) Le caractère réducteur de l'ion fer(II) est affaibli. Il s'oxyde plus difficilement (voir question II.2.a)).

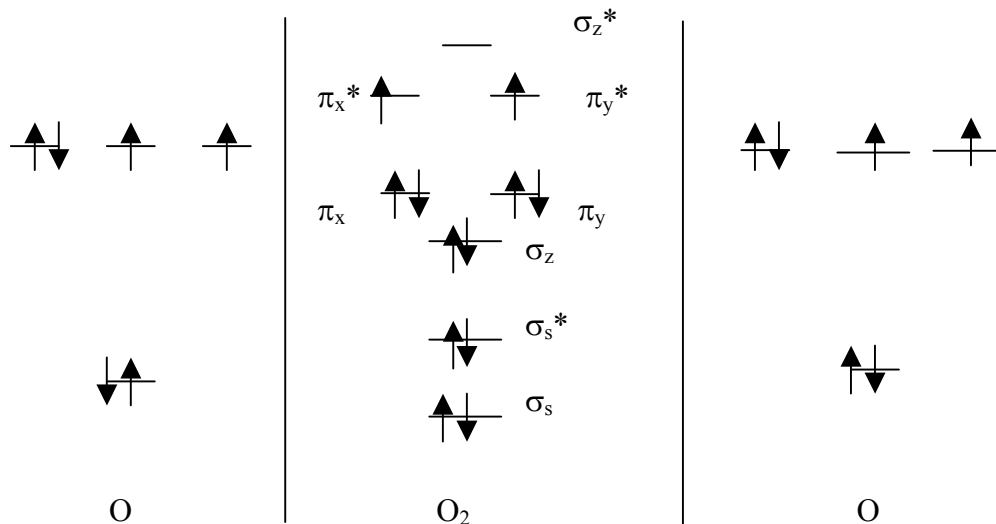
II. Complexation du fer dans l'hémoglobine et la myoglobine

II.1. Les molécules de dioxygène et de monoxyde de carbone

a) Lewis : $Z = 8$ donc 12 électrons de valence, soit 6 doublets à répartir :



b) Diagramme non corrélé avec 12 électrons de valence.

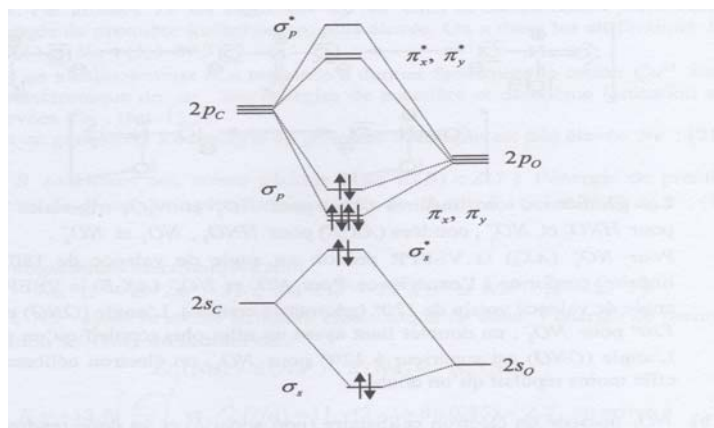


c) Orbitales π_x^* et π_y^* , antiliantes, à recouvrement latéral.

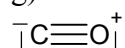
d) Indice = $(8-4) / 2 = 2$ en accord avec le modèle de Lewis.

e) Deux électrons célibataires : paramagnétisme. Le modèle de Lewis ne l'explique pas.

- f) Diagramme corrélé : isoélectronique de N₂ avec 10 électrons de valence mais avec les OA de O plus basses que celles de C.



- g) Indice = $(8-2) / 2 = 3$; 5 doublets.

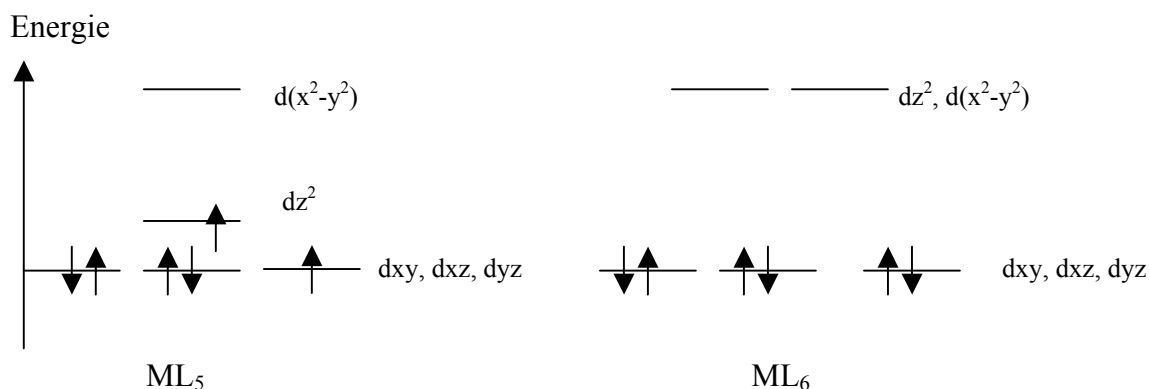


- h) Le monoxyde de carbone se fixe par l'atome de carbone. La HO est plus développée sur le carbone ; ce qui n'est pas évident sans la donnée des coefficients.

II.2. Coordination du dioxygène avec l'hémoglobine

- a) Si on suppose, comme à la question I.3.g), que le caractère réducteur du fer (II) est affaibli dans les complexes biologiques étudiés, alors on comprend pourquoi le dioxygène n'oxyde pas le fer, ce qui permet son transport.

- b) Solution suggérée par le sujet :
 Pour ML₅ : sur 6 électrons, 2 sont non appariés : S = 1, haut spin.
 Pour ML₆ : les 6 électrons sont appariés : S = 0, bas spin.



Remarque : La solution S = 2 pour ML₅, avec un électron sur $d(x^2-y^2)$ et 4 électrons non appariés, correspondant à la réalité biologique, est acceptée.

- c) Dans les veines, on a le modèle ML₅ : transitions électroniques d→d d'énergie $\Delta E = hc/\lambda$ faible dans le visible, donc λ_{abs} fort, vers le rouge : on voit la couleur complémentaire de celle associée à λ_{abs} : plutôt du bleu. C'est le « contraire » dans les artères, on a le modèle ML₆ : transitions électroniques d → d d'énergie plus forte dans le visible, donc λ_{abs} faible, vers le bleu : on voit la couleur complémentaire de celle associée à λ_{abs} : plutôt du rouge.
- d) Ce phénomène de coopération permet de respirer dans un air appauvri en dioxygène, en altitude par exemple.
- e) En supposant que le raisonnement thermodynamique est suffisant : $\Delta_r G^\circ_{\text{CO}} < \Delta_r G^\circ_{\text{O}_2}$ donc $K^\circ_{\text{fixation de CO}} > K^\circ_{\text{fixation de O}_2}$: le monoxyde de carbone se fixe préférentiellement au dioxygène : il bloque le transport du dioxygène.

II.3. Dosage de l'hémoglobine dans le sang par spectrophotométrie.

- a) La formule de l'ion hexacyanoferrate (III) est $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.
- b) Absorbance fixée à 0 pour le solvant et le ferricyanure seuls.
- c) On trace la courbe $A = f(\lambda)$ et on repère le maximum vers 540 nm.
- d) Par régression linéaire, on trouve $C = 12,7 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$.
- e) Le résultat est normal.

II.4. La myoglobine prend le relais du transport du dioxygène dans les muscles

- a) Bilan : $\boxed{\text{Mb} + \text{O}_2 = \text{MbO}_2}$ $\boxed{\beta_1 = [\text{MbO}_2][\text{C}^\circ] / [\text{Mb}][\text{O}_2]}$
- b) $Y_1 = [\text{MbO}_2] / ([\text{MbO}_2] + [\text{Mb}]) = 1 / [1 + ([\text{Mb}]/[\text{MbO}_2])]$
 $= 1 / [1 + (C^\circ/\beta_1[\text{O}_2])]$ d'après β_1
 $= 1 / [1 + (P^\circ/K^\circ\beta_1 P_{\text{O}_2})]$ car $K^\circ = [\text{O}_2]P^\circ / C^\circ P_{\text{O}_2}$
 $= P_{\text{O}_2} / [P_{\text{O}_2} + (P^\circ/K^\circ\beta_1)]$
- c) $Y_1 = 0,50$ correspond à $P_{\text{O}_2} = P^\circ/K^\circ\beta_1$ que l'on note $P_{50(1)}$ d'où $\boxed{Y_1 = P_{\text{O}_2} / (P_{\text{O}_2} + P_{50(1)})}$
 Ce qui est bien l'équation d'une hyperbole équilatère.
- d) Bilan : $\boxed{\text{Hb} + 4 \text{O}_2 = \text{Hb}(\text{O}_2)_4}$
 Par la même méthode, on aboutit à la formule proposée avec $h = 4$.
- e) Cela suppose que les quatre molécules de O₂ ne se fixent pas simultanément. En moyenne, il ne s'en fixe que trois.
- f) Pour $P_{\text{O}_2} = 100 \text{ mm Hg}$, on voit que l'hémoglobine et la myoglobine sont saturées; mais comme l'hémoglobine transporte quatre fois plus de dioxygène, elle peut assurer un transport plus efficace du dioxygène dans les capillaires sanguins. En revanche, pour $P_{\text{O}_2} = 30 \text{ mm Hg}$, la myoglobine présente une plus grande aptitude que l'hémoglobine à fixer le dioxygène: ce dernier est transféré de l'hémoglobine à la myoglobine, c'est-à-dire du sang au muscle selon : $\text{Hb}(\text{O}_2)_4 + 4 \text{Mb} = \text{Hb} + 4 \text{MbO}_2$ (en raisonnant avec 4 molécules de O₂).
