

Le sujet comporte 36 questions pour un total de 97 points. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

I) Etude des protéines [ENS PC 2020]

Lorsque l'on place dans un compartiment A un solvant pur, séparé d'un compartiment B contenant le même solvant ainsi qu'un soluté, par une membrane perméable uniquement au solvant (figure 5.a), on observe un passage spontané de solvant pur du compartiment A vers le compartiment B. C'est le phénomène d'osmose. On appelle pression osmotique Π la pression qui devrait être appliquée à la solution (compartiment B) afin d'empêcher le flux de solvant de A vers B (figure 5.b). L'osmométrie est une méthode permettant d'accéder à la masse molaire du soluté par mesure de la pression osmotique à différentes concentrations en soluté.

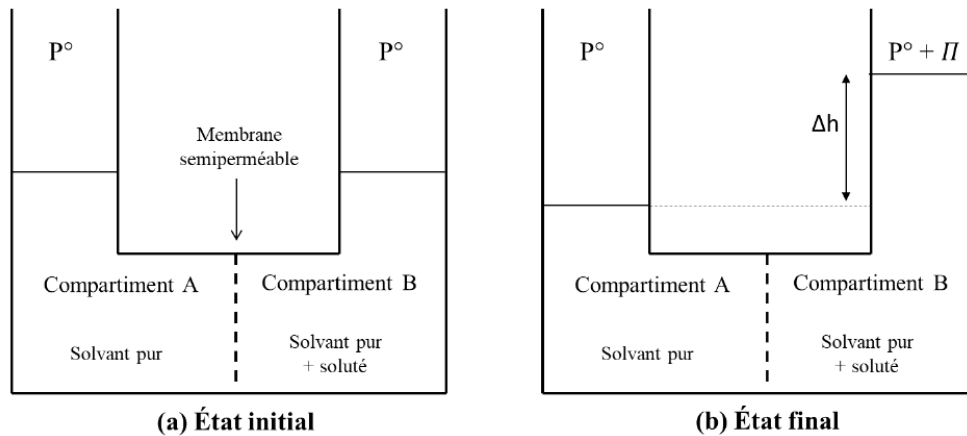


FIGURE 5 – (a) État initial avant passage du solvant de A vers B. (b) État final à l'équilibre, après passage du solvant de A vers B.

Pour la suite de cette partie, la fraction molaire du solvant est notée x_1 , celle du soluté x_2 , et la pression P° égale à 1 bar.

1. Justifier qu'à l'état initial (figure 5.a), le système n'est pas à l'équilibre et que l'on observe le passage du solvant pur de A vers B. (2)

Solution: L'activité du soluté est différente entre les deux compartiments : on n'a donc pas égalité des potentiels chimiques. Le solvant passe de A vers B pour diluer le compartiment B.

2. En supposant la solution du compartiment B idéale, et sachant que l'on travaille en conditions diluées, établir l'expression de la pression osmotique Π en fonction de la concentration C_2 en soluté. Cette égalité est la relation de Van 't Hoff. (6)

Solution: Le potentiel du solvant s'exprime dans les deux compartiments A et B :
 $\mu_A = \mu^o + RT \ln(1) = \mu^o$ et $\mu_B = \mu^o + V_m \cdot \Pi + RT \ln(1 - x_2)$.

On a égalité des potentiels :

$$\mu^o = \mu^o + V_m \cdot \Pi + RT \ln(1 - x_2)$$

Donc, en solution diluée : $\ln(1 - x_2) \simeq -x_2$.

On a donc :

$$0 = +V_m \cdot \Pi - R \cdot T \cdot x_2.$$

Donc :

$$x_2 = \frac{V_m \cdot \Pi}{R \cdot T}.$$

La fraction molaire en soluté s'exprime :

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \simeq \frac{n_2}{n_1}.$$

On a donc :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{V_m \cdot \Pi}{R \cdot T} = \frac{V}{n_1} \cdot \Pi.$$

Finalement : $C_2 = \frac{\Pi}{R \cdot T}$.

3. Démontrer que dans le cas où le soluté est un polymère en solution, la relation de Van 't Hoff peut s'écrire :

$$\frac{\Pi}{C_m} = \frac{R \cdot T}{M_n};$$

où M_n est la masse molaire moyenne du polymère et C_m sa concentration massique. (1)

Solution: La concentration massique s'écrit : $C_m = C_2 \cdot M_n$.

$$\text{On a donc : } C_2 = \frac{C_m}{M_n} = \frac{\Pi}{R \cdot T}$$

On retrouve l'expression demandée.

Afin de déterminer la masse molaire d'une enzyme, on mesure les pressions osmotiques de solutions de concentrations croissantes de cette enzyme à 298 K. Les données sont reportées dans le tableau 1 et tracées dans la figure 6.

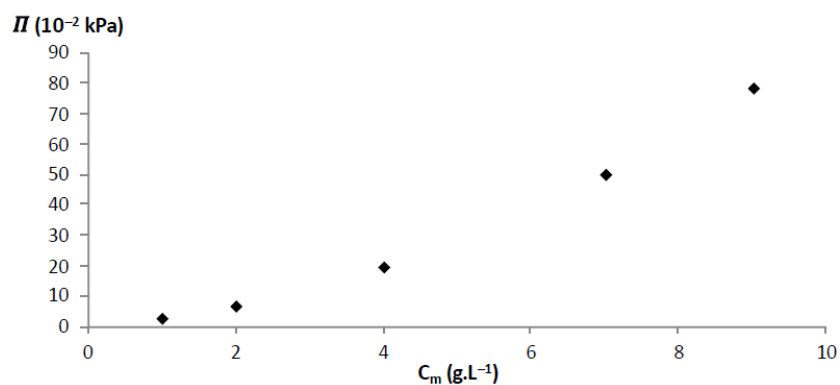


FIGURE 6 – Pression osmotique Π en fonction de la concentration massique pour des solutions d'une enzyme à 298 K.

C_m (g · L ⁻¹)	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
Π (10 ⁻² kPa)	2,75	6,96	19,70	50,00	78,50

TABEAU 1

Le graphique de la figure 6 montre que la relation 1 établie précédemment ne convient pas : les interactions entre le soluté et le solvant ne peuvent être négligées. On utilise alors une expression corrigée de la loi de Van 't Hoff :

$$\frac{\Pi}{R \cdot T \cdot C_m} = \frac{1}{M_n} + A_2 \cdot C_m;$$

Le terme A_2 tient compte de l'écart à l'idéalité. Un nouveau tracé, représenté figure 7, montre que l'expression apporte une description satisfaisante des données.

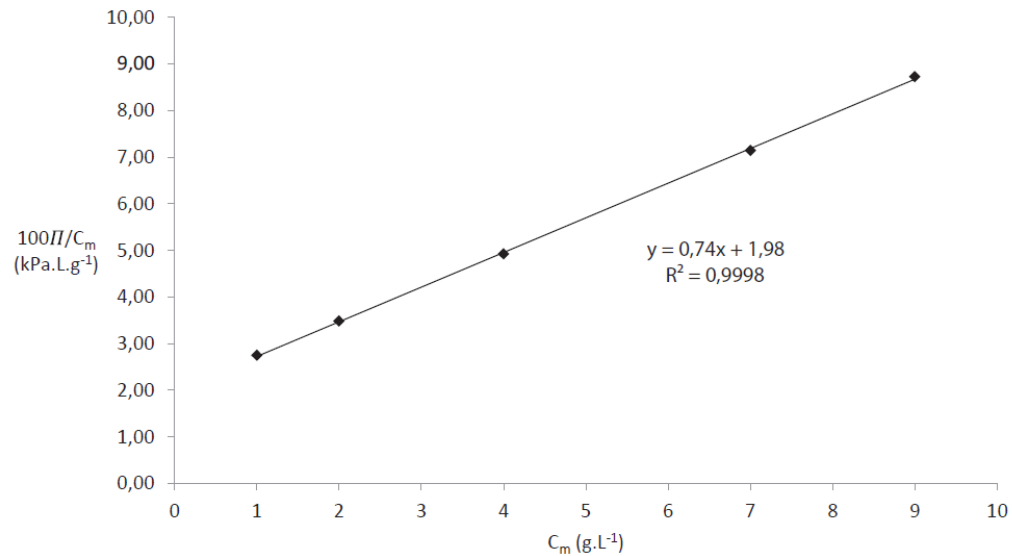


FIGURE 7 – Ratio entre pression osmotique et concentration massique tracé en fonction de la concentration massique.

4. Déterminer à partir de la figure 7 la valeur de la masse molaire moyenne en nombre de l'enzyme. On donne $R = 8,314 \text{ J/K/mol}$. (2)

Solution: On a tracé $\frac{100.\Pi}{C_m} = 100.R.T \left(\frac{1}{M_n} + A_2.C_m \right)$ en fonction de C_m .

Ainsi, l'ordonnée à l'origine a vaut : $a = \frac{100.R.T}{M_n} = 1,98$.

La masse molaire moyenne vaut donc : $M_n = \frac{100.R.T}{a} = 1,25.10^5 \text{ g/mol}$.

5. À partir de la figure 7, déterminer la valeur du terme A_2 . (2)

Solution: On a tracé $\frac{100.\Pi}{C_m} = 100.R.T \left(\frac{1}{M_n} + A_2.C_m \right)$ en fonction de C_m .

Ainsi, la pente b vaut : $b = 100.R.T.A_2 = 0,74$.

Le terme A_2 vaut donc : $A_2 = \frac{b}{100.R.T} = 3.10^6 \text{ mol.L.g}^{-2}$.

II) Interaction de déplétion [ENS Lyon PC 2016]

Dans tout le problème, on s'intéresse à des quantités particulières, ou moléculaires, et non molaires. On considèrera donc un système thermodynamique Ω en contact avec un thermostat de température T , un barostat de pression P et contenant N particules. L'enthalpie libre de Ω est alors une fonction $G(T, P, N)$.

On note k_B la constante de BOLTZMANN, telle que : $k_B = R/N_A$, soit $k_B = 1,3810^{-23}$ J/K avec :

$R = 8,314$ J/K/mol, la constante des gaz parfaits ;

$N_A = 6,02.10^{23}$ mol $^{-1}$, la constante d'AVOGADRO.

Dans tout l'énoncé, on se placera dans les conditions ambiantes de température et pression, soit : $P = 1$ bar et $T = 300$ K.

6. Exprimer la différentielle totale de l'enthalpie libre $G(T, P, N)$ du système Ω . (1)

Solution: $dG = V.dP - S.dT + \mu.dN$.

7. En déduire l'expression du potentiel chimique $\mu(T, P, N)$. (1)

Solution: $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}$

8. Pour un corps pur, le potentiel chimique $\mu(T, P)$ ne dépend que des variables intensives T et P . On note $v(T, P)$ le volume particulaire. Exprimer, en le justifiant, $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T$ en fonction de $v(T, P)$. (2)

Solution: On applique le théorème de Schwarz et on trouve : $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = v$.

On considère maintenant un système composé de deux constituants, l'un S très majoritaire, le solvant, et l'autre très minoritaire, le soluté. On appelle N_S et N le nombre de particules de solvant et de soluté, respectivement. On se place à température et pression constantes, de sorte que la fonction thermodynamique pertinente est l'enthalpie libre : $G(T, P, N_S, N)$

On appellera μ_S le potentiel chimique du solvant et μ le potentiel chimique du soluté.

L'expression du potentiel chimique $\mu(T, P, N, N_S)$ d'un soluté en solution à la température T , à la pression P et à la concentration $c = N/V$, où N est le nombre de particules de soluté et V le volume accessible au soluté, est :

$$\mu(T, P, N, N_S) = \mu^*(T, P) + k_B.T.\ln\left(\frac{c}{c^o}\right),$$

où $\mu^*(T, P)$ est le potentiel chimique de référence d'un soluté à la température T , à la pression P et à la concentration particulière de référence c^o . On prendra dans la suite $c^o = 1\mu\text{m}^{-3}$.

9. Préciser dans quelle condition cette expression est valide. (1)

Solution: Cette expression est valide si $N_S \gg N$.

Soit $G_0(T, P, N_S) = G(T, P, N_S, N = 0)$, l'enthalpie libre du système pur, en l'absence de soluté. Dans ce cas correspondant au solvant pur, on appelle aussi $v_S(T, P)$ le volume par particule de solvant à T et P donnés.

10. Exprimer le potentiel chimique de référence, $\mu_S^*(T, P)$ du solvant pur en fonction de $G_0(T, P, N_S)$. (1)

Solution: On applique le théorème d'Euler : $G_0 = N_S.\mu_S^*$.

11. Exprimer le volume total du solvant pur $V_S(T, P, N_S)$ en fonction de N_S et $v_S(T, P)$. (1)

Solution: On applique le théorème d'Euler : $V_S = N_S.v_S$.

12. En supposant que lorsque l'on ajoute du soluté, la variation de volume accessible au soluté est négligeable (c'est-à-dire que l'on supposera V comme une constante), montrer que l'enthalpie libre du système s'exprime comme :

$$G(T, P, N_S, N) = G_0(T, P, N_S) + \mu^*(T, P).N + k_B.T(N.\ln\left(\frac{N}{V.c^o}\right) - N)$$

On pourra utiliser la propriété suivante de la dérivée f' d'une fonction f dérivable :

$$f(y) = f(0) + \int_0^y f'(x).dx$$

(6)

Solution: On a : $\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu = \mu^* + k_B.T.\ln\left(\frac{c}{c^o}\right)$.

On intègre entre $N = 0$ et N :

$$G - G_0 = \int_{N=0}^N [\mu^* + k_B.T.\ln\left(\frac{N}{V.c^o}\right)].dN.$$

Donc :

$$G - G_0 = \mu^*.N + k_B.T \int_{N=0}^N \ln\left(\frac{N}{V.c^o}\right).dN.$$

On se souvient qu'une primitive de $\ln(ax)$ est $x.\ln(ax) - x$ (coucou Nour-Eddine ou Vincent) et on arrive à :

$$G = G_0 + \mu^*.N + k_B.T\left(N.\ln\left(\frac{N}{V.c^o}\right) - N\right).$$

13. Dans le cas général où la totalité du volume occupé par le solvant est accessible au soluté, $V = V_S(T, P, N_S)$, déduire que le potentiel chimique du solvant, $\mu_S(T, P, N_S, N)$, en présence de soluté s'exprime comme :

$$\mu_S(T, P, N_S, N) = \mu_S^*(T, P) - k_B.T \frac{N}{N_S}$$

(6)

Solution: On dérive l'expression de la question précédente par N_S :

$$\mu_S = \left(\frac{\partial G_0}{\partial N_S}\right)_{T,P} + \left(\frac{\partial \mu^*.N}{\partial N_S}\right)_{T,P} + \left(\frac{\partial k_B.T\left(N.\ln\left(\frac{N}{V.c^o}\right) - N\right)}{\partial N_S}\right)_{T,P}$$

Le terme $\left(\frac{\partial G_0}{\partial N_S}\right)_{T,P}$ sera noté μ_S^* .

Le terme $\left(\frac{\partial \mu^*.N}{\partial N_S}\right)_{T,P}$ est nul car les deux termes sont constants par rapport à N_S .

Il reste le dernier terme à étudier. Le volume s'écrit avec le théorème d'Euler : $V = V_S = N_S.v_S$. On a donc :

$$\left(\frac{\partial k_B \cdot T (N \cdot \ln(\frac{N}{V \cdot c^o}) - N)}{\partial N_S} \right)_{T,P} = N \cdot K_B \cdot T \left(\frac{\partial \ln(\frac{N}{N_S \cdot v_S \cdot c^o})}{\partial N_S} \right)_{T,P} = N \cdot K_B \cdot T \left(\frac{-1}{N_S} \right).$$

Enfinement : $\mu_S = \mu_S^* - \frac{N \cdot k_B \cdot T}{N_S}$

le potentiel chimique du solvant en présence de soluté, $\mu_S(T, P, N_S, N)$, est égal au potentiel chimique du solvant pur, $\mu_S^*[T, P - \Pi(T, P, N_S, N)]$, avec :

$$\Pi(T, P, N_S, N) = k_B \cdot T \cdot c$$

Π est appelée la pression osmotique du système.

14. Que vaut la pression osmotique pour une solution de polymères de concentration $c = 1/(120 \text{ nm})^3$ à la température $T = 300 \text{ K}$? (1)

Solution: On trouve $\Pi = 2,4 \text{ Pa}$.

III) Les oxydes d'azote [X PC 2018]

Lors de la combinaison d'une molécule de NO avec une molécule de NO₂, il existe quatre possibilités. Ces quatre assemblages possibles sont indiqués sur la Figure 2. La liaison formée est représentée en gras.

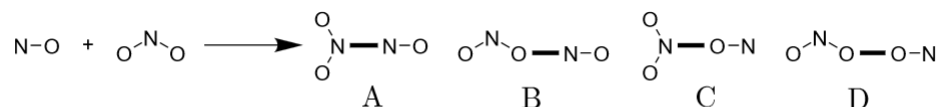
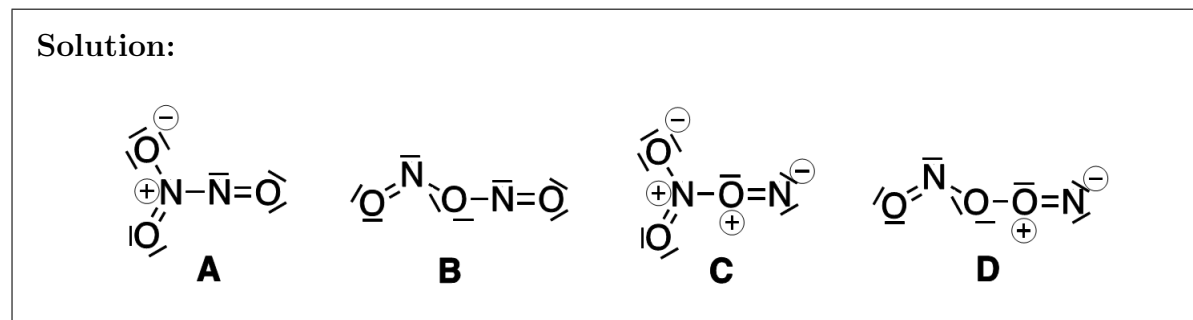


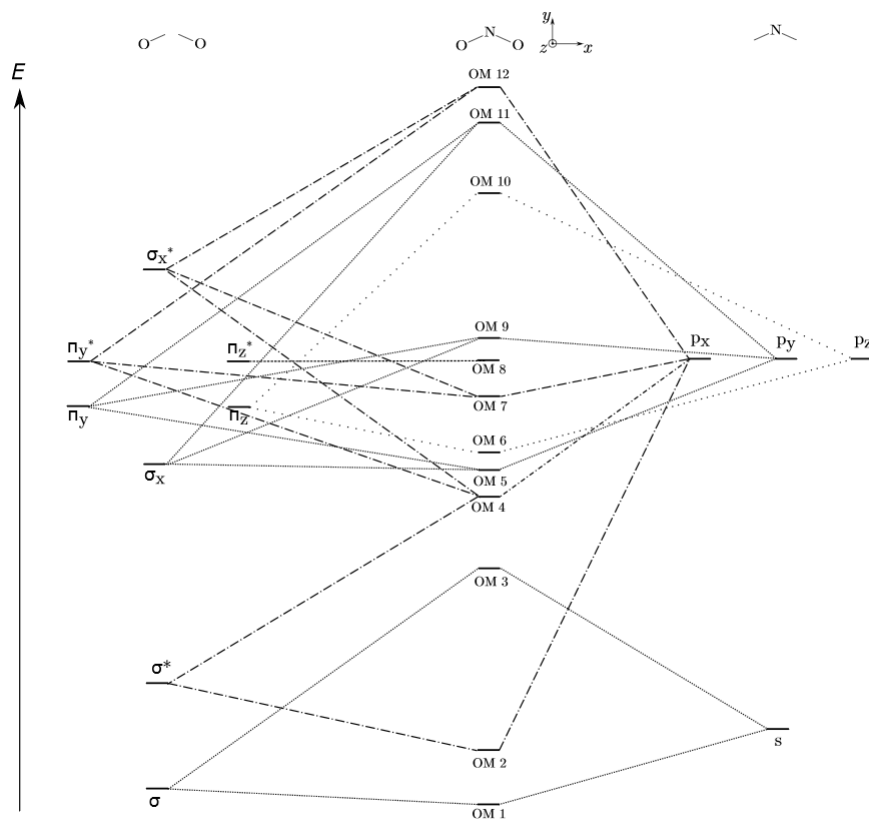
FIGURE 2 – Différents assemblages possibles lors de la formation d'une liaison entre NO et NO₂.

15. Proposer un schéma de Lewis pour chacun des quatre isomères issus des assemblages présentés sur la Figure 2. (4)



Pour connaître l'isomère qui est formé préférentiellement, nous allons utiliser la théorie des orbitales moléculaires (OM).

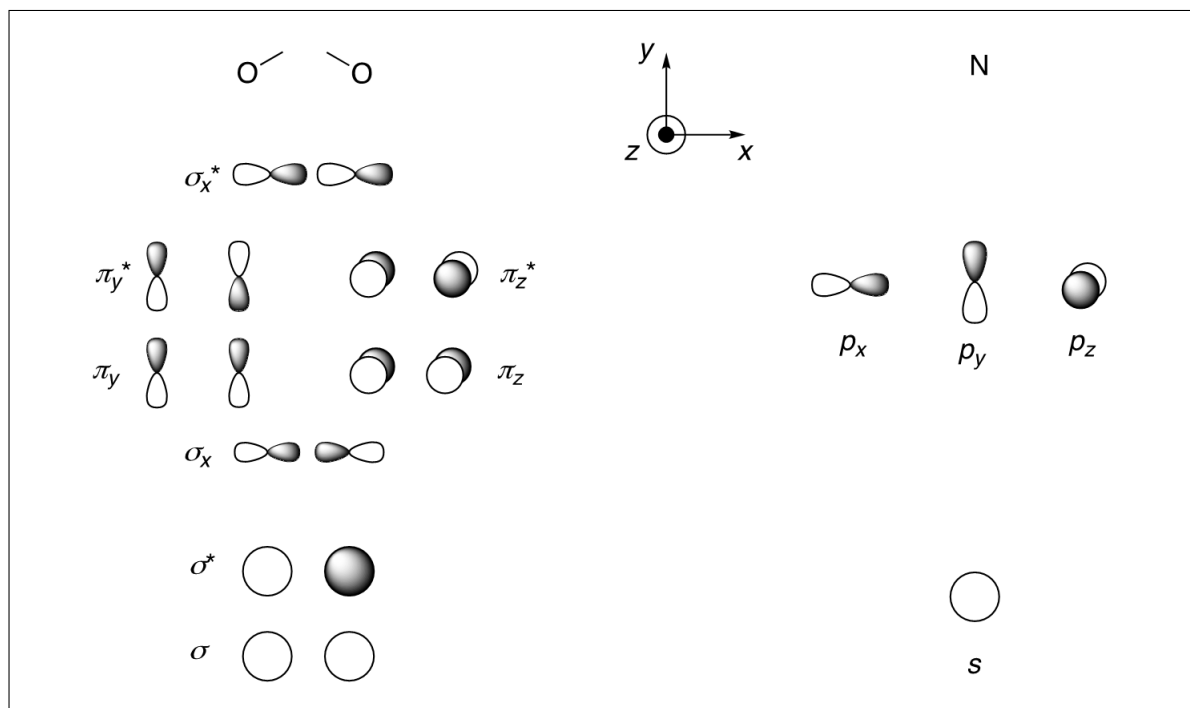
Le diagramme d'orbitales moléculaires du dioxyde d'azote NO₂ est obtenu par la méthode des fragments en considérant l'interaction entre le fragment O₂ et le fragment N. Le diagramme résultant est donné sur la Figure 3.

FIGURE 3 – Diagramme d'orbitales moléculaires de valence de NO₂.

16. Représenter les orbitales du fragment O₂ et les orbitales du fragment N.

(6)

Solution:



17. Indiquer la symétrie de ces orbitales de fragments par rapport aux plans (xOy) et (yOz). On présentera la réponse sous forme de tableau, en portant S pour symétrique et A pour anti-symétrique. (2)

Solution:

	σ	σ^*	σ_x	π_y	π_z	π_y^*	π_z^*	σ_x^*	s	p_x	p_y	p_z
xOy	S	S	S	S	A	S	A	S	S	S	S	A
yOz	S	A	S	S	S	A	A	A	S	A	S	S

18. En déduire que l'on doit formellement considérer une interaction à cinq orbitales, une interaction à quatre orbitales, une interaction à deux orbitales et une orbitale non liante. (4)

Solution: Les interactions sont :

- Interaction à cinq orbitales SS : σ , σ_x , π_y , s et p_y .
- Interaction à quatre orbitales SA : σ^* , π_y^* , σ_x^* , p_x .
- Interaction à deux orbitales AS : π_z et p_z .
- Orbitale non liante AA : π_z^*

Pour des raisons énergétiques, l'interaction à cinq orbitales a été séparée en deux sur le diagramme de la Figure 3. Cette molécule présente un nombre impair d'électrons. On a donc une orbitale occupée par un seul électron. Cette orbitale est alors appelée orbitale simplement occupée (notée SO). Les allures des orbitales moléculaires 8 à 10 sont données sur la Figure 4.

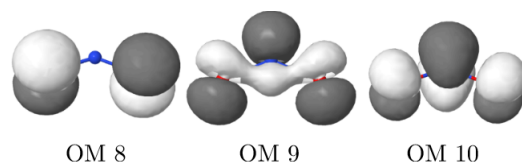
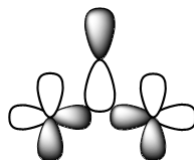


FIGURE 4 – Allure des orbitales moléculaires 8 à 10 de NO_2 .

19. En utilisant le diagramme de la Figure 3, identifier l'OM simplement occupée SO dans le cas du dioxyde d'azote NO_2 et indiquer les orbitales de fragment dont elle est majoritairement issue. Commenter alors la forme de cette orbitale présentée sur la Figure 4. (4)

Solution: NO_2 possède 17 électrons de valence, la SO est donc l'OM 9.

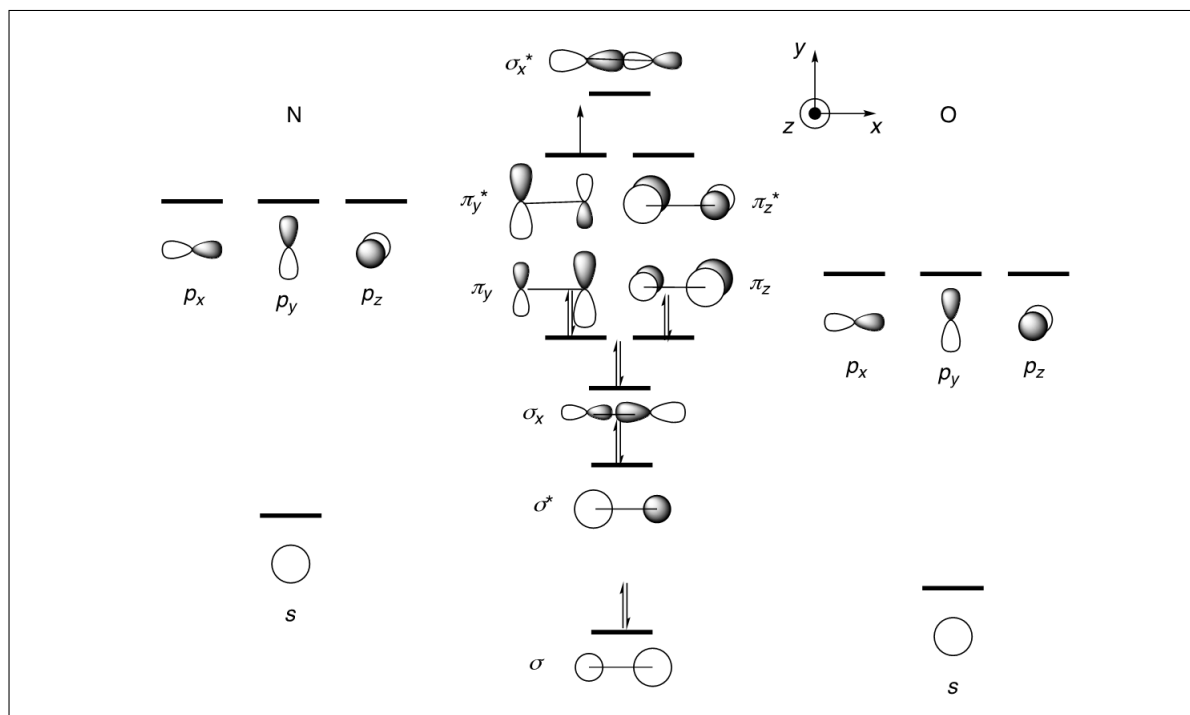
Cette dernière est majoritairement issue de σ_x , π_y et p_y , en bon accord avec le dessin de la figure 4 :



La probabilité de présence de l'électron non apparié du dioxyde d'azote pour l'orbitale simplement occupée SO est de 0,27 sur chacun des atomes d'oxygène et de 0,45 sur l'atome d'azote. Nous allons maintenant nous intéresser au diagramme d'OM du monoxyde d'azote NO.

20. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule diatomique NO. On précisera l'allure des orbitales en tenant compte de la dissymétrie de la molécule et on négligera pour simplifier toutes les interactions entre les orbitales s et p. On tiendra compte de la différence d'électronégativité entre les deux éléments pour placer de manière qualitative, en justifiant, les niveaux énergétiques des orbitales atomiques de chacun des atomes. (4)

Solution:



L'allure de l'orbitale simplement occupée nous permet de déterminer l'atome où la probabilité de présence de l'électron non apparié est la plus élevée.

21. Indiquer sur le schéma précédent le remplissage des orbitales moléculaires OM du monoxyde d'azote NO. Identifier l'orbitale ou les orbitales simplement occupées SO de la molécule ainsi que l'atome où la probabilité de présence de l'électron non apparié est la plus élevée. On admettra que la liaison dans la molécule de N_2O_3 se forme entre les deux atomes pour lesquels la probabilité de présence des électrons non appariés est la plus élevée. (2)

Solution: NO possède 11 électrons de valence, d'où le remplissage, l'orbitale SO est π_y^* ou π_z^* , antiliante, l'atome où la probabilité de présence de l'électron non apparié est la plus élevée est donc N.

22. Parmi les isomères du trioxyde de diazote N_2O_3 présentés sur la Figure 2, déduire lequel est formé lors de la réaction entre les oxydes NO et NO_2 . (1)

Solution: Dans NO et NO_2 , l'électron non apparié a une probabilité plus élevée d'être sur l'atome N, l'isomère formé serait donc A.

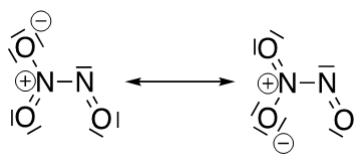
Pour vérifier si cet isomère prédit par la théorie des orbitales moléculaires correspond à l'isomère obtenu expérimentalement, des études spectroscopiques sur le composé pur ont été menées.

23. Une étude en spectroscopie IR montre l'existence d'une vibration d'élongation N-N à 253 cm^{-1} pour la molécule de N_2O_3 . En déduire l'isomère majoritaire observé expérimentalement parmi ceux de la Figure 2 et le comparer à celui prédit à la question précédente par la théorie. (1)

Solution: Il faut qu'il y ait une liaison N-N dans la molécule et A est la seule à en posséder une.

24. Une étude en spectroscopie micro-ondes permet d'avoir une information plus précise sur les longueurs de liaison dans la molécule à l'état gazeux. Il a été observé trois longueurs de liaisons N-O différentes : 114 pm, 120 pm et 122 pm et une longueur de liaison N-N de 186 pm. Attribuer, en justifiant, la longueur de liaison N-O la plus faible et justifier que les deux autres longueurs de liaison N-O soient légèrement différentes. (3)

Solution: Les formes mésomères de A sont :



La liaison N=O de droite est double alors que les deux de gauche sont intermédiaires entre simple et double. La liaison N=O de droite est donc plus courte.

À cause de la forme coudée au niveau de l'atome N de droite, les deux liaisons N-O de gauche ne sont pas équivalentes : l'une est en cis du doublet non liant de N de droite, l'autre est en cis de la liaison N=O. Il est donc plausible qu'elles n'aient pas exactement la même longueur.

A l'état solide, le trioxyde de diazote N_2O_3 peut être étudié par diffraction des rayons X. Il cristallise à -160°C dans une maille orthorhombique (les trois vecteurs de base sont orthogonaux) de paramètres de maille $a = 507 \text{ pm}$, $b = 648 \text{ pm}$ et $c = 863 \text{ pm}$ avec quatre molécules par maille. Les longueurs de liaisons sont similaires à celles obtenues en spectroscopie micro-ondes, trois longueurs de liaisons N-O : 112 pm, 120 pm et 121 pm et une distance N-N de 189 pm.

25. Donner l'expression ayant permis de calculer la masse volumique indiquée en Annexe à partir des paramètres de maille. (2)

Solution: L'expression de la masse volumique de la maille est :

$$\rho = \frac{4.M(N_2O_3)}{N_A.a.b.c}.$$

Cette relation donne $\rho = 1780 \text{ kg/m}^3$, ce qui est en accord avec les données.

26. En s'appuyant sur les résultats expérimentaux obtenus en diffraction des rayons X et sur les autres propriétés données en Annexe, donner le type de solide cristallin auquel appartient ce cristal ainsi que la nature des interactions à l'origine de la cohésion à l'état solide.

(1)

Solution: Il s'agit d'un cristal moléculaire dans lequel la cohésion est assurée par des liaisons de Van der Waals.

Annexe

Données thermodynamiques à 298 K

— Enthalpie standard de dissociation de liaison ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

$D(\text{C} - \text{C})$	$D(\text{C} - \text{H})$	$D(\text{C} = \text{C})$	$D(\text{H} - \text{H})$
346	412	602	436

— Enthalpie et entropie standard de formation :

	CO_2 (g)	H_2O (l)	H_2O (g)	O_2 (g)
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-393,5	-285,8	-241,8	
S° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	213,8	69,9	188,8	205,0

	N_2 (g)	NO (g)	NO_2 (g)	N_2O_3 (g)	NH_3 (g)
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)		90,3	33,1	82,8	-45,9
S° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	191,5	210,7	240,0	308,5	192,8

— Capacité thermique molaire (à pression constante) :

	CO_2 (g)	H_2O (l)	H_2O (g)	O_2 (g)	N_2 (g)
C_m ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	37,1	75,3	33,6	29,4	29,1

— Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

— Vaporisation de l'eau : $T_{\text{vap}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 40,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Données sur le trioxyde de diazote N_2O_3 et le tétraoxyde de diazote N_2O_4

Le tableau suivant rassemble la masse molaire M , la température de fusion T_{fus} , la température de vaporisation T_{vap} , le moment dipolaire μ , la masse volumique du solide ρ_s à $-160 \text{ }^\circ\text{C}$ et la masse volumique du liquide ρ_l de N_2O_3 et de N_2O_4 .

	M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	T_{fus} ($^\circ\text{C}$)	T_{vap} ($^\circ\text{C}$)	μ (D)	ρ_s ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	ρ_l ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
N_2O_3	76,01	-100,7	3,5	2,12	1,78	1,45
N_2O_4	92,01	-9,3	21,15	0	1,96	1,45

Données spectroscopiques

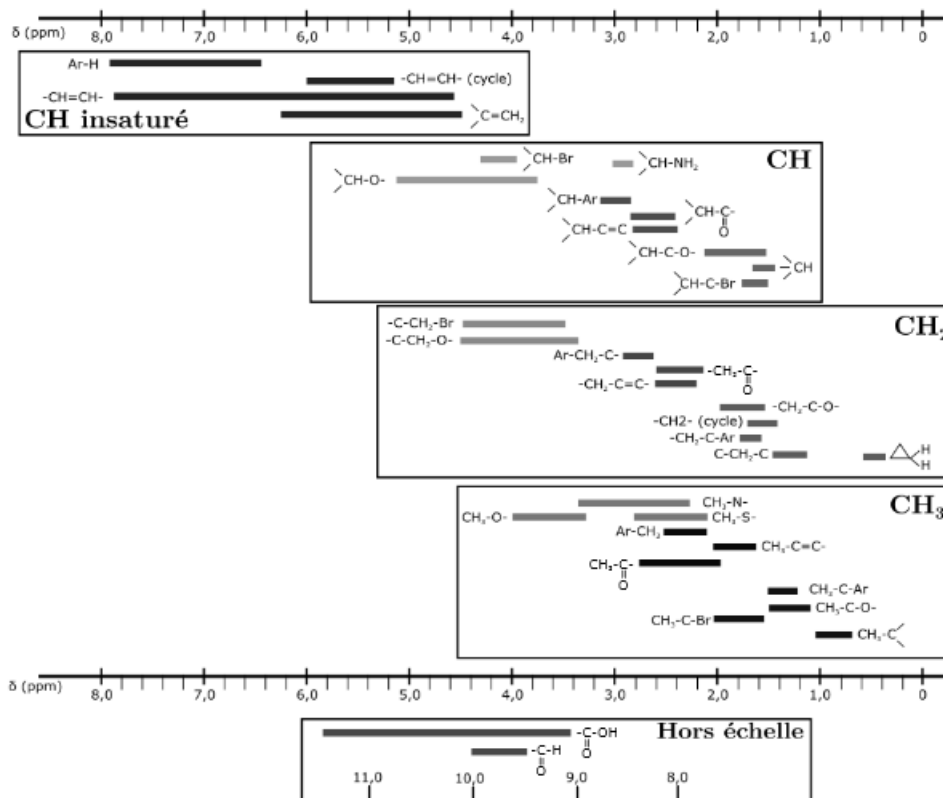
Sélection de bandes IR

Les données spectroscopiques indiquées pour la spectroscopie IR correspondent aux nombres d'onde des maxima des bandes observées.

Type de liaison	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})
O-H alcool	3200 – 3700
O-H acide carboxylique	2500 – 3200
C-H (H aromatique)	3000 – 3100
C-H (H alcène)	3030 – 3080
C-H (H alkyle)	2800 – 3000
C-H (H aldéhyde)	2750 – 2900
C=O (ester)	1700 – 1750
C=O (dérivé carbonylé)	1650 – 1730
C=O (acide carboxylique)	1680 – 1710
C=C (alcène)	1625 – 1685
C=C (aromatique)	1450 – 1600
CH_2 et CH_3	1350 – 1470
C-O (alcool tertiaire)	1110 – 1220
C-O (alcool secondaire)	1050 – 1160
C-O (alcool primaire)	1000 – 1080
C-O (éther)	1050 – 1170
C-Br	600 – 750
$(\text{CH}_2)_{n>4}$	720 – 740

Déplacements chimiques moyens caractéristiques de certains groupes

Les données spectroscopiques indiquées pour la RMN ^1H correspondent aux déplacements chimiques des différents massifs. Entre parenthèses figurent respectivement, le nombre d'hydrogènes correspondant, la multiplicité du signal (d = doublet, t = triplet, m = multiplet, dd = doublet de doublet) suivie éventuellement des valeurs des constantes de couplage J . Les déplacements sont des déplacements moyens donnés à titre indicatif et peuvent varier selon les molécules.



Les signaux correspondant aux protons des groupements hydroxyles (-OH) ne sont pas toujours observés en RMN ^1H .

Température de changements d'état

Température de fusion T_{fus} et de vaporisation T_{vap} des éthylamines :

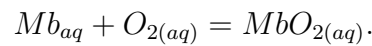
	éthylamine	diéthylamine	triéthylamine	DIPEA
T_{fus} (°C)	-81	-50	-115	-50
T_{vap} (°C)	16,6	55,5	89	127

Electronégativités sur l'échelle de Pauling

$\chi(\text{H}) = 2,20$; $\chi(\text{C}) = 2,55$; $\chi(\text{N}) = 3,04$; $\chi(\text{O}) = 3,44$; $\chi(\text{S}) = 2,58$ et $\chi(\text{Cl}) = 3,16$.

IV) Transport et stockage du dioxygène chez le requin [Mines PC 2024]

Chez le requin l'apport de dioxygène au niveau des muscles est assuré par deux protéines, l'hémoglobine et la myoglobine. Ces protéines peuvent fixer réversiblement le dioxygène en le complexant sur l'atome de fer d'un groupement (appelé hème) qu'elles portent. La myoglobine ne possède qu'un seul hème, alors que l'hémoglobine dispose de quatre hèmes, chacun étant susceptible de fixer une molécule de dioxygène. L'hémoglobine est impliquée dans le transport du dioxygène, tandis que la myoglobine intervient dans les processus de stockage. On considérera dans cette partie que l'équilibre de dissolution du dioxygène décrit en début de problème, s'applique entre l'air et le milieu biologique. On considère la réaction de complexation de la myoglobine (Mb) en oxymyoglobine (MbO₂) dont la constante de formation est β :



Le pourcentage de saturation Y_{Mb} de la myoglobine est défini comme le rapport entre la concentration d'oxymyoglobine et la concentration totale en myoglobine (libre et complexée par O₂) :

$$Y_{Mb} = \frac{[MbO_2]}{[MbO_2] + [Mb]}.$$

27. Montrer que le pourcentage de saturation Y_{Mb} peut s'écrire sous la forme :

$$Y_{Mb} = \frac{P_{O_2}}{P_{O_2} + P_{Mb}^*}$$

Exprimer la constante P_{Mb}^* en fonction des données. Que représente P_{Mb}^* ?

(4)

Solution: On a les équilibres :

$$\beta = \frac{[MbO_2] \cdot c^o}{[Mb][O_2]} \text{ et } K_H = \frac{[O_2] \cdot P^o}{P_{O_2} \cdot c^o}$$

Donc :

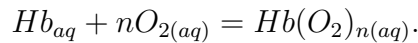
$$Y_{Mb} = \frac{[MbO_2]}{[MbO_2] + [Mb]} = \frac{\beta[Mb]P_{O_2}K_H}{[Mb] + \beta[Mb]P_{O_2}K_H} = \frac{\beta K_H P_{O_2}}{1 + \beta K_H P_{O_2}}$$

Finalement :

$$Y_{Mb} = \frac{P_{O_2}}{\frac{1}{\beta K_H} + P_{O_2}}$$

La grandeur P_{Mb}^* correspond à : $P_{Mb}^* = \frac{1}{\beta K_H}$.

Pour l'hémoglobine, la réaction de complexation avec le dioxygène, de constante de formation β_n , est la suivante :



28. Montrer que le pourcentage de saturation de l'hémoglobine Y_{Hb} peut s'écrire sous la forme : $Y_{Hb} = \frac{P_{O_2}^n}{P_{O_2}^n + (P_{Mb}^*)^n}$.

Exprimer la constante P_{Hb}^* en fonction des données.

(4)

Solution: On procède de la même manière. On a :

$$\beta_n = \frac{[Hb(O_2)] \cdot c^{on}}{[Hb][O_2]^n} \text{ et } K_H = \frac{[O_2] \cdot P^o}{P_{O_2} \cdot c^o}$$

On trouve :

$$Y_{Hb} = \frac{P_{O_2}^n}{P_{O_2}^n + \frac{1}{\beta_n K_H^n}}$$

La grandeur P_{Hb}^* correspond à : $P_{Hb}^* = \frac{1}{\beta_n^{1/n} K_H}$.

Les valeurs expérimentales montrent que le tracé de $\ln\left(\frac{Y_{Hb}}{1-Y_{Hb}}\right)$ en fonction de $\ln P_{O_2}$ est une droite de pente 3, tandis que le tracé de $\ln\left(\frac{Y_{Mb}}{1-Y_{Mb}}\right)$ en fonction de $\ln P_{O_2}$ est une droite de pente 1. Ces observations permettent d'obtenir les valeurs des constantes P_{Hb}^* et P_{Mb}^* , respectivement égales à 30 et 7 mbar.

29. Les valeurs des coefficients directeurs des régressions linéaires étaient-elles attendues ? Expliquer.

(4)

Solution: Pour la myoglobine :

$$\ln\left(\frac{Y_{Mb}}{1-Y_{Mb}}\right) = \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P_{Mb}^*}\right) = \ln(P_{O_2}) - \ln(P_{Mb}^*).$$

La pente vaut donc 1.

Pour l'hémoglobine :

$$\ln \left(\frac{P_{O_2}^n}{P_{Hb}^{*n}} \right) = n \ln(P_{O_2}) - n \ln(P_{Hb}^*).$$

La pente vaut donc 3 alors qu'on attendait 4 ligands.

La pression en dioxygène diminue le long de la circulation sanguine des artères jusqu'aux organes. Au niveau des capillaires sanguins, la pression en dioxygène est d'environ 130 mbar, alors qu'elle se réduit à 40 mbar au niveau des muscles.

30. Justifier l'intérêt des deux modes de transport du dioxygène et préciser l'équation chimique de transfert du dioxygène de l'hémoglobine vers la myoglobine. (2)

Solution:

Capillaire :

$$Y_{Mb} = \frac{130 \times 10^2}{130 \times 10^2 + 700} = \frac{130}{137} \approx 95\%$$

$$Y_{Hb} = \frac{130^3}{130^3 + 30^3} \approx 98.8\%$$

L'hémoglobine transporte mieux l'oxygène dans les capillaires.

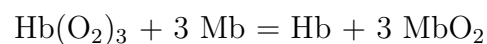
Muscle :

$$Y_{Mb} = \frac{40}{40 + 7} \approx 85\%$$

$$Y_{Hb} = \frac{40^3}{40^3 + 30^3} \approx 70\%$$

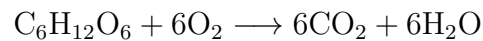
La myoglobine transporte mieux l'oxygène dans les muscles.

L'équation est :



En biologie, la respiration cellulaire peut être représentée par la réaction d'oxydation du glucose ($C_6H_{12}O_6(aq)$) qui sert de combustible. Le dioxygène transporté par l'hémoglobine ou stocké par la myoglobine sert de comburant à cette réaction.

31. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction de combustion complète $\Delta_r H^\circ$ du glucose à 298 K. (2)

Solution:

$$\Delta_r H^\circ = -1300 + 6 \times (-390) + 6 \times (-280) = -2720 \text{ kJ/mol}$$

32. Calculer la constante thermodynamique de la réaction de combustion complète du glucose à 298 K. Commenter. (4)

Solution:

$$\Delta_r S^\circ = -210 - 6 \times 210 + 6 \times 210 + 6 \times 70 = 210 \text{ J/K/mol}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -2782.58 \text{ kJ/mol}$$

$$K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{+\frac{1,12 \times 10^3}{8,31 \times 10^{-3}}} \Rightarrow \infty$$

La réaction est bien quantitative.

La respiration cellulaire n'oxyde pas le glucose en une seule étape. Sa dégradation suit une série de réactions, chacune catalysée par une enzyme. Des atomes d'hydrogène sont extraits du glucose lors de certaines étapes, mais ils ne sont pas transférés immédiatement au dioxygène. Ils vont passer par un intermédiaire organique nommé nicotinamide adénine dinucléotide ou NAD^+ qui joue le rôle de receveur d'électrons et de protons en formant NADH . L'ensemble du processus biochimique est inscrit dans un cycle catalytique, il est donc nécessaire de régénérer les accepteurs NAD^+ qui ont été réduits en composés NADH .

33. Combien d'électrons sont nécessaires à l'oxydation totale d'une molécule de glucose ? Combien de molécules de NAD^+ sont alors impliquées dans le cycle biologique simplifié à compléter et reproduire sur la copie (Figure 2) ? ?

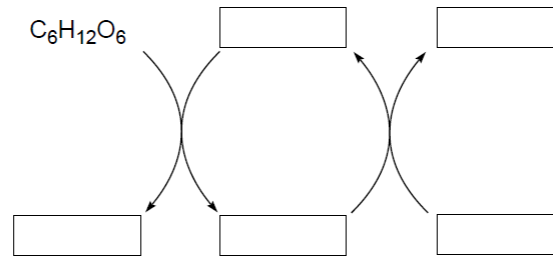
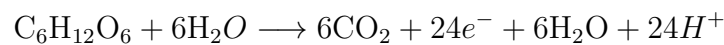


Figure 2. Cycle biologique simplifié d'oxydation du glucose.

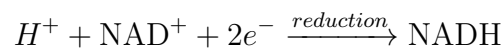
(4)

Solution:



Il y a donc 24 électrons échangés.

On a :



Cela correspond donc à 12 NAD^+ par molécule de glucose.

Le cycle est :

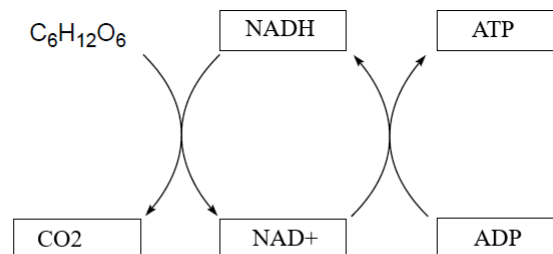


Figure 2. Cycle biologique simplifié d'oxydation du glucose.

Le bilan énergétique de l'oxydation complète du glucose fait apparaître la synthèse de 36 molécules d'ATP (indispensable à l'effort musculaire) par phosphorylation de l'ADP. L'ATP est utilisé dans tous les processus cellulaires nécessitant de l'énergie. Cette molécule sert de stockage de l'énergie puisque son hydrolyse libère environ $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

34. En déduire la valeur du rendement énergétique du mécanisme de respiration cellulaire par oxydation du glucose. Commenter.

(2)

Solution: Pour les 36 molécules d'ATP :

$$E = 36 \times 30 = 1080 \text{ kJ/mol}$$

Le rendement est donc :

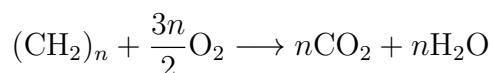
$$r = \frac{1080}{2720} = 40\%$$

Il est assez faible.

En fait, l'alimentation d'un requin est pauvre en carbohydrates comme le glucose, mais riche en acides gras. Les lipides constituent ainsi la principale source d'énergie métabolique chez les requins, et leur consommation est étroitement liée aux conditions environnementales et aux cycles biologiques, tels que ceux liés à l'alimentation, à la reproduction et à la migration. La lipolyse est la réaction de dégradation des lipides mise en œuvre pour fournir de l'énergie chez le requin. Les acides gras possèdent de longues chaînes carbonées dont la formule brute est approchée à $(\text{CH}_2)_n$.

35. Donner l'équation de la réaction de combustion complète des acides gras en fonction de n , puis calculer la valeur de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$ correspondante en fonction de n . (2)

Solution:



$$\Delta_c H^\circ = +30n - n \times 390 - n \times 280 = -640n \quad (\text{kJ/mol})$$

36. Comparer les énergies libérées par les réactions de combustion du glucose et des acides gras, en se ramenant à une mole de dioxygène pour chaque réaction. Commenter. (2)

Solution:

$$\frac{\Delta_c H^\circ}{\frac{3m}{2}} = \frac{-640m}{\frac{3m}{2}} = \frac{-1280}{3} = -427 \text{ kJ/mol}$$

$$\frac{\Delta_r H^\circ}{6} = \frac{-2720}{6} = -453 \text{ kJ/mol}$$

Les deux énergies libérées sont équivalentes.

Annexes

Annexe 1. Constantes usuelles et approximations de calculs

- Constante de Faraday : $\mathcal{F} \approx 10^5 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R \approx 8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Il sera considéré que $RT \ln 10 \approx 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K ; $e \approx 3$; $\ln 10 \approx 2,3$.

Annexe 2. Données thermodynamiques (considérées indépendantes de la température)

Espèce	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
CO ₂ (g)	-390	210
H ₂ O (l)	-280	70
C ₆ H ₁₂ O ₆ (aq)	-1300	210
(CH ₂) _n	-30n	210
O ₂ (g)	0	210

Annexe 3. Potentiels standards d'oxydoréduction à pH = 0 et à 298 K (par rapport à E.S.H.)

- $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2(g)) = 0,0 \text{ V}$.
- $E^\circ(\text{O}_2(g)/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

Annexe 4. Constantes physicochimiques

- Masses molaires (g·mol⁻¹) : C = 12 ; O = 16 ; H = 1.
- Viscosité cinématique de l'eau à 20 °C : $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.
- Coefficients de diffusion du dioxygène :
 - dans les tissus du requin : $D = 2,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
 - dans l'eau de mer : $D_a = 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
- La constante thermodynamique K_c associée à l'équilibre de dissolution du dioxygène gazeux :

$$K_c = 1,3 \times 10^{-3} \quad \text{et} \quad \Delta_{\text{diss}}H^\circ = -12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{à} \quad 298 \text{ K}.$$

Annexe 5. Autres données

- On considère que l'air est composé, en fractions molaires, de 80 % de diazote et 20 % de dioxygène.
- Les besoins énergétiques (puissance massique) d'un requin sont estimés à $\mathcal{P}_m = 0,6 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$.
- Les branchies du requin sont constituées d'un grand nombre de lamelles entre lesquelles l'eau de mer circule. En progressant le long des lamelles, l'eau s'appauvrit en oxygène au profit du sang qui circule à contre-courant à l'intérieur des lamelles. Au sein de chaque lamelle, l'épaisseur de la membrane entre l'eau et le sang est d'environ $e = 15\mu\text{m}$.
- La vitesse moyenne de nage des requins est de 8 km/h. Lorsqu'ils chassent, les plus rapides atteignent des vitesses allant jusqu'à 70 km/h.