

Le sujet comporte 25 questions pour un total de 57 points. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

I) Stéréoisomérisation en chimie organique [Centrale PC 2012]

1. Proposer une définition pour chacune des notions suivantes : une molécule chirale, deux molécules énantiomères l'une de l'autre et deux molécules diastéréoisomères l'une de l'autre. (3)

Solution: Une molécule chirale est une molécule non superposable à son image par un miroir plan.

Deux molécules forment un couple d'énantiomères si elles sont images l'une de l'autre par un miroir plan et non superposables.

Deux molécules forment un couple de diastéréoisomères si elles sont non images l'une de l'autre par un miroir plan et non-superposables.

On définit l'excès énantiomérique (noté ee) d'un mélange de deux énantiomères E_d et E_ℓ d'un même couple par la relation :

$$ee = \frac{|n_d - n_\ell|}{n_d + n_\ell}$$

où n_d est la quantité de matière d'énantiomère dextrogyre E_d et n_ℓ la quantité de matière d'énantiomère lévogyre E_ℓ dans l'échantillon.

2. Entre quelles bornes l'excès énantiomérique ee peut-il varier ? (1)

Solution: L'excès énantiomérique ee varie entre 0 et 1.

On note $|\alpha_{\max}|$ le pouvoir rotatoire (en valeur absolue) d'une solution contenant un énantiomère pur d'une substance chirale à concentration massique c_m donnée. On définit la pureté optique po d'un mélange de deux énantiomères d'un même couple dont la somme des deux concentrations massiques est égale à c_m par la valeur absolue du rapport du pouvoir rotatoire α de ce mélange à celui d'un énantiomère pur à la concentration c_m :

$$po = \left| \frac{\alpha}{\alpha_{\max}} \right|$$

3. Établir le lien très simple entre po et ee . Quel intérêt voyez-vous à avoir introduit ces deux grandeurs pour caractériser un mélange d'énantiomères ? (5)

Solution: D'après la loi de Biot, chaque énantiomère contribue au pouvoir rotatoire par un terme $k = [\alpha]_0 \cdot l$ proportionnel à sa concentration. Soit c_d et c_l les concentrations de E_d et E_l . Alors, les deux énantiomères ayant des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés,

$$\alpha = k(c_d - c_l)$$

et d'autre part :

$$\alpha_{max} = k(c_d + c_l)$$

Donc :

$$po = \left| \frac{\alpha}{\alpha_{max}} \right| = \left| \frac{k(c_d - c_l)}{k(c_d + c_l)} \right| = ee$$

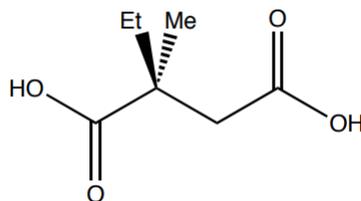
L'activité optique est donc numériquement égale à l'excès énantiomérique. On dispose ainsi d'une grandeur expérimentale (pureté optique) et d'une grandeur théorique (excès énantiomérique) fortement liées.

Pour le (*S*)-acide 2-éthyl-2-méthylbutanedioïque énantiomériquement pur à la concentration massique $c_m = 11,9 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ dans le chloroforme, on mesure un pouvoir rotatoire $\alpha = +3,0 \times 10^{-2}$ degrés dans une cuve de longueur $l = 1,00 \text{ dm}$, à la température de 22°C et à la longueur d'onde $\lambda = 589 \text{ nm}$.

4. Représenter en Cram le (*S*)-acide 2-éthyl-2-méthylbutanedioïque. Cet acide est-il dextrogyre ou lévogyre ?

(3)

Solution:



Le pouvoir rotatoire étant positif, cet acide est dextrogyre.

5. Calculer la valeur de l'excès énantiomérique pour un mélange constitué de 75% de

l'énantiomère *S* et 25% de l'énantiomère *R* du même acide, et une somme des concentrations massiques des deux énantiomères toujours égale à $c_m = 11,9 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. (2)

Solution:

$$ee = \left| \frac{n_d}{n_d + n_l} - \frac{n_l}{n_d + n_l} \right| = \left| \frac{0,75(n_d + n_l)}{n_d + n_l} - \frac{0,25(n_d + n_l)}{n_d + n_l} \right| = 0,5$$

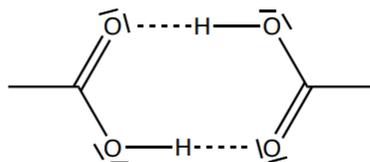
6. Expérimentalement, pour l'échantillon décrit à la question précédente, on mesure, dans les mêmes conditions, $\alpha'_{\text{exp}} = +2,4 \times 10^{-2}$ degrés. En déduire, à partir de cette mesure expérimentale, la valeur de la pureté optique de cet échantillon. (2)

Solution: La pureté optique de l'échantillon précédent vaut :

$$po = \left| \frac{2,4 \cdot 10^{-2}}{3,0 \cdot 10^{-2}} \right| = 0,80$$

7. Un important écart est observé entre l'excès énantiomérique et la pureté optique mesurée pour des acides carboxyliques en solvants apolaires ou peu polaires ; ce phénomène est appelé effet Horeau. Proposer une interprétation pour rendre compte de ce phénomène. (1)

Solution: L'écart entre la valeur de la pureté optique et la valeur de l'excès énantiomérique provient du fait que l'acide carboxylique peut dimériser par liaisons hydrogène dans un solvant comme le chloroforme.



II) Liaison halogène [Centrale PC 2021]

Les caractéristiques et le rôle de la liaison hydrogène sont connus depuis fort longtemps : influence sur les structures (glace, matériaux polymères, protéines...), sur les propriétés physiques (changements d'état, conductivité...), sur la réactivité chimique, notamment dans le vivant.

La liaison halogène est une interaction très analogue à la liaison hydrogène et observée dans des assemblages présentant des motifs du type $C-X \cdots B$, où l'atome d'halogène X qui est lié à un atome de carbone interagit avec un autre halogène ou avec une base de Lewis B (atome possédant un doublet non liant).

8. Écrire la configuration électronique de valence de l'atome de fluor ($Z(F) = 9$) dans son état fondamental. (1)

Solution: $1s^2 2s^2 2p^5$

9. Indiquer la position de la famille des halogènes dans la classification périodique en précisant le numéro de leur colonne. Justifier la structure des ions halogénure (2)

Solution: La famille se situe à la 17ème colonne.
On forme les halogénures de type X^- .

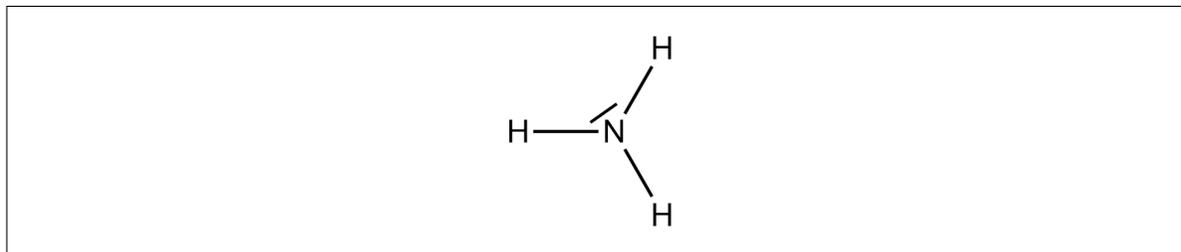
10. Justifier qualitativement l'évolution du rayon des halogènes et de la polarisabilité des ions halogénure. (2)

Solution: Plus on descend dans la colonne et plus le rayon augmente.
Il en va de même pour la polarisabilité.

Le premier exemple de la synthèse d'un assemblage à liaison halogène remonte au début du XIXème siècle quand Jean-Jacques Colin, travaillant dans le laboratoire de Joseph Louis Gay-Lussac à Paris, observe la formation d'un assemblage formé à partir d'ammoniac et de diiode.

11. Représenter la molécule d'ammoniac NH_3 . On donne $Z(H) = 1$ et $Z(N) = 7$. (2)

Solution:



12. Justifier le caractère d'accepteur de liaison halogène de la molécule d'ammoniac. (1)

Solution: L'ammoniac possède un doublet non liant sur l'atome d'azote.

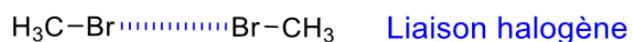
Le tableau 1 regroupe l'énergie d'interaction, notée E_X , entre deux molécules associées sous forme dimère par liaison halogène.

Molécule	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₂ FCl	CH ₂ FBr
E_X (kJ·mol ⁻¹)	1,03	2,48	2,16	3,13

Tableau 1 Énergie d'interaction entre dimères associés par liaison halogène

13. Représenter un de ces dimères. (1)

Solution: Le dimère du bromométhane est représenté ci-après.

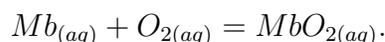


14. Indiquer si les valeurs des énergies d'interaction sont conformes aux précédentes observations expérimentales sur les liaisons halogène. (1)

Solution: On peut vérifier grâce aux valeurs pour CH F Br et CH F Cl que la liaison halogène est plus forte pour Br que pour Cl.

III) 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) :

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

15. Ecrire l'expression de la constante d'équilibre β . (2)

Solution: $\beta = \frac{[MbO_2] \cdot c^o}{[Mb][O_2]}$

16. Ecrire l'équation-bilan de dissolution du dioxygène gazeux dans le sang du requin (on considère le sang comme une solution aqueuse). En déduire l'expression de la constante d'équilibre K_c (voir annexe). (2)

Solution: $O_{2(g)} = O_{2(aq)}$ donc $K_c = \frac{[O_2] \cdot P^o}{P_{O_2} \cdot C^o}$

17. 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 :

$$\beta = \frac{[\text{MbO}_2] \cdot c^o}{[\text{Mb}][\text{O}_2]} \text{ et } K_H = \frac{[\text{O}_2] \cdot P^o}{P_{\text{O}_2} \cdot c^o}$$

Donc :

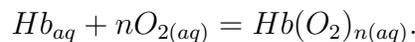
$$Y_{\text{Mb}} = \frac{[\text{MbO}_2]}{[\text{MbO}_2] + [\text{Mb}]} = \frac{\beta[\text{Mb}]P_{\text{O}_2}K_H}{[\text{Mb}] + \beta[\text{Mb}]P_{\text{O}_2}K_H} = \frac{\beta K_H P_{\text{O}_2}}{1 + \beta K_H P_{\text{O}_2}}$$

Finalement :

$$Y_{\text{Mb}} = \frac{P_{\text{O}_2}}{\frac{1}{\beta K_H} + P_{\text{O}_2}}$$

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

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



18. Montrer que le pourcentage de saturation de l'hémoglobine Y_{Hb} peut s'écrire sous la forme : $Y_{\text{Hb}} = \frac{P_{\text{O}_2}^n}{P_{\text{O}_2}^n + (P_{\text{Hb}}^*)^n}$.

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

(4)

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

$$\beta_n = \frac{[\text{Hb}(\text{O}_2)] \cdot c^{on}}{[\text{Hb}][\text{O}_2]^n} \text{ et } K_H = \frac{[\text{O}_2] \cdot P^o}{P_{\text{O}_2} \cdot c^o}$$

On trouve :

$$Y_{\text{Hb}} = \frac{P_{\text{O}_2}^n}{P_{\text{O}_2}^n + \frac{1}{\beta_n K_H^n}}$$

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

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.

19. Exprimer $\ln\left(\frac{Y_{Hb}}{1-Y_{Hb}}\right)$ en fonction de $\ln P_{O_2}$ et $\ln\left(\frac{Y_{Mb}}{1-Y_{Mb}}\right)$ en fonction de $\ln P_{O_2}$. Les valeurs des pentes des droites 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.

20. 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.

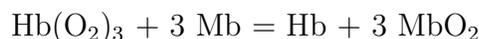
Muscle :

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

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

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 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(aq)$) qui sert de combustible. Le dioxygène transporté par l'hémoglobine ou stocké par la myoglobine sert de comburant à cette réaction.

21. Déterminer l'équation de la réaction de combustion complète du glucose en dioxyde de carbone et en eau à 298 K. L'énergie libérée par mole de glucose vaut $E_{\text{glucose}} = -2720$ kJ/mol. (2)

Solution:



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 .

22. Combien d'électrons sont nécessaires à l'oxydation totale d'une molécule de glucose en dioxyde de carbone ? Combien d'électrons sont nécessaires à l'oxydation de NAD^+ en NADH ?

EN déduire combien de molécules de NAD^+ sont alors impliquées dans le cycle biologique simplifié à compléter et reproduire sur la copie (Figure 2) ? ?

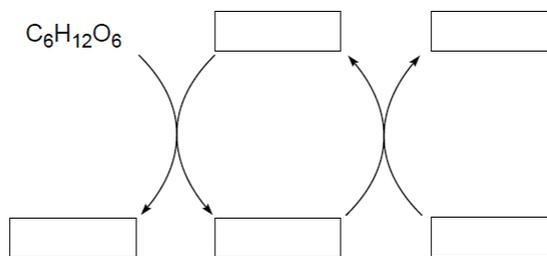
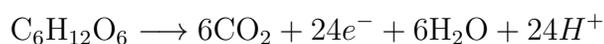


Figure 2. Cycle biologique simplifié d'oxydation du glucose.

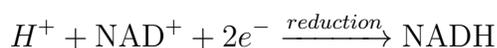
(4)

Solution:



Il y a donc 24 électrons échangés.

On a :



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

Le cycle est :

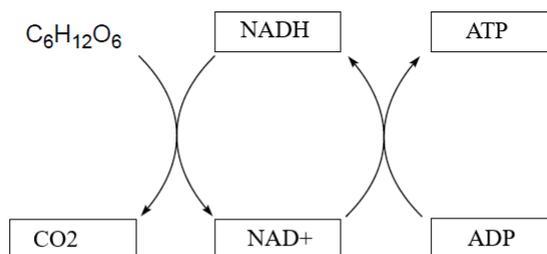


Figure 2. Cycle biologique simplifié d'oxydation du glucose.

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 $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

23. 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 :

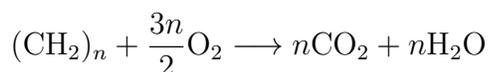
$$r = \frac{1080}{2720} = 40\%$$

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 $(\text{CH}_2)_n$.

24. 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:



L'énergie libérée par molécule d'acide gras est $E_{acidegras} = -640.n \text{ kJ/mol}$.

25. 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:

$$\frac{E_{acidegras}}{\frac{3n}{2}} = \frac{-640.n}{\frac{3n}{2}} = \frac{-1280}{3} = -427 \text{ kJ/mol}$$

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

Les deux énergies libérées sont équivalentes.

Annexes

Annexe 1. Constantes usuelles et approximations de calculs

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Annexe 2. Constantes physicochimiques

- Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : C = 12 ; O = 16 ; H = 1.
- La constante thermodynamique K_c associée à l'équilibre de dissolution du dioxygène gazeux :

$$K_c = 1,3 \times 10^{-3}$$

Annexe 3. 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.