

# PCSI (PC) : devoir surveillé de chimie n°5

Le sujet comporte 7 pages. La durée de l'épreuve est de 3 heures. La calculatrice est autorisée.

Une attention toute particulière sera portée à la présentation de la copie, à la qualité de l'orthographe et de la rédaction qui doit être **claire** et **concise** ; toutes les réponses doivent être justifiées et les principaux résultats soulignés ou encadrés. Bon courage à tous !

## Question ouverte : Préparation d'un tampon salin

Le tampon phosphate salin (souvent abrégé PBS, de l'anglais *phosphate-buffered saline*) est une solution tampon couramment utilisée en biochimie. Il existe des comprimés commerciaux à dissoudre dans un litre d'eau distillée pour obtenir un tampon phosphate salin de pH = 7,5 contenant du chlorure de sodium à  $137\text{mmol.L}^{-1}$ , du chlorure de potassium à  $2,7\text{mmol.L}^{-1}$ , des ions dihydrogénophosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et hydrogénophosphate  $\text{HPO}_4^{2-}$  à une concentration globale de  $10\text{mmol.L}^{-1}$  (ces derniers assurant le pouvoir tampon de la solution). Les concentrations en sels sont alors proches de celles du corps humain.

Comment préparer 1L de PBS sans comprimés à partir des produits disponibles au laboratoire ?

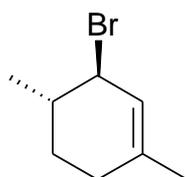
Données :

- Le laboratoire dispose des produits suivants : pastilles d'hydroxyde de sodium, chlorure de sodium, chlorure de potassium et une solution d'acide phosphorique à 18% en masse (18g d'acide phosphorique dans 100g de solution).
- L'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est un triacide de  $\text{pK}_A$  : 2,1 ; 7,2 et 12,3. La densité d'une solution à 18% est de 1,09.
- Masses molaires ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) : H = 1,0 ; O = 16 ; P = 31 ; Na = 23 ; K = 39,1 ; Cl = 35,5.

## Exercice n°1 : Etude d'un dérivé cyclique bromé

Les dérivés halogénés sont très réactifs et sont par conséquent peu présents à l'état naturel. On s'intéresse dans cette partie à la réactivité d'un composé halogéné cyclique noté **A**,

le (+)-1-bromo-3,6-diméthylcyclohex-2-ène :



### Etude du composé A

1. Localiser les carbones asymétriques et déterminer leur configuration absolue. On précisera les ordres de priorité sans justifier.
2. Combien **A** admet-il de stéréoisomères de configuration ? Justifier.
3. Que signifie le (+) précédant le nom de la molécule **A** ?

### Réaction de A avec la soude

Le composé **A** est mis en présence d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) à basse température. Il se déroule une réaction selon un mécanisme monomoléculaire. On observe alors la formation de quatre alcools **B**, **C**, **D** et **E** :

- **B** et **C** sont des alcools secondaires « naturellement attendus », tandis que **D** et **E** sont des alcools tertiaires.
- dans **B**, le carbone portant le groupe OH est de configuration absolue S, tandis que dans **C** il est de configuration absolue R.

- enfin dans **D**, le carbone portant le groupe OH est de configuration absolue R, tandis que dans **E** il est de configuration absolue S.

4. Quel type de mécanisme est mis en jeu lors de cette réaction ? Justifier. Que vaut l'ordre partiel par rapport à l'ion hydroxyde HO<sup>-</sup> ?

5. Représenter les composés **B** et **C** en représentation de Cram (laisser le cycle dans le plan de la feuille), et détailler le mécanisme correspondant à leur formation (n'oubliez pas les flèches !). La réaction est-elle stéréosélective ? Justifier.

6. Représenter **D** et **E** en représentation de Cram (laisser le cycle dans le plan de la feuille). Expliquer leur formation sachant qu'il n'y a pas de réarrangement/transposition.

7. Quelles sont les relations d'isomérisation entre ces différents alcools ? Le mélange final a-t-il une activité optique ?

### Réaction de A avec la méthylamine

Le composé **A** est mis à réagir en présence d'un excès de méthylamine CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub> à basse température. La réaction est bimoléculaire. On obtient alors le composé **F** de formule brute C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N.

8. Ecrire le mécanisme de la réaction et donner la représentation de Cram de **F**. La réaction est-elle stéréosélective ? Justifier.

### Réaction de A avec l'ion méthanolate

Le composé **A** est mis à réagir avec une base forte, l'ion méthanolate CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>, il se produit alors une réaction de β-élimination conduisant à la formation d'un diène conjugué noté **J** (un diène est un composé avec deux doubles liaisons C=C). Le mécanisme de cette réaction est un mécanisme E1 (élimination d'ordre 1). Ce mécanisme n'a pas (encore) été vu en cours. Il se déroule en deux actes élémentaires avec un carbocation comme intermédiaire de réaction.

9. Donner la formule topologique de **J** et, proposer, en vous appuyant sur les données de l'énoncé, un mécanisme en deux actes élémentaires en précisant bien les mouvements de doublets avec des flèches courbes.

### Exercice n°2 : Etude du mécanisme de la réaction de décomposition de l'éthoxyéthane

Dans certaines conditions, l'éthoxyéthane ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O) peut se décomposer en éthane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) et éthanal (CH<sub>3</sub>CHO) selon la réaction totale d'équation :



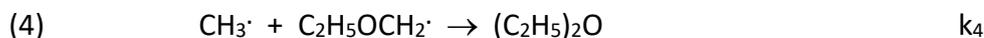
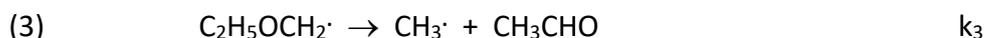
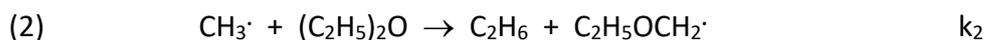
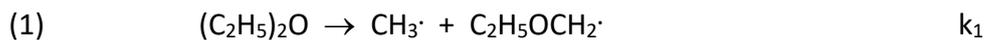
#### Résultats expérimentaux :

Dans le but d'étudier la cinétique de cette réaction, de l'éthoxyéthane est introduit dans un réacteur de volume et température constants. La pression initiale est notée P<sub>0</sub> (seul l'éthoxyéthane est initialement présent). On constate que pour des pressions initiales importantes le temps de demi-réaction est indépendant de P<sub>0</sub> ce qui correspond à une cinétique d'ordre 1; pour de faibles pressions initiales, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à P<sub>0</sub> ce qui correspond à une cinétique d'ordre 2.

Deux mécanismes sont proposés ci-dessous pour cette décomposition. Le but de l'exercice est de déterminer lequel est le plus en adéquation avec les résultats expérimentaux.

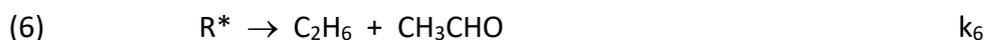
### Première proposition de mécanisme :

Le premier mécanisme proposé est un mécanisme radicalaire initié par voie thermique. Les constantes de vitesses des 4 étapes sont notées  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  et  $k_4$ .



### Deuxième proposition de mécanisme :

Dans le deuxième mécanisme proposé, on considère que les molécules d'éthoxyéthane notées R sont d'abord activées par collision (transfert d'énergie). Les molécules activées, notées  $\text{R}^*$  peuvent alors soit évoluer et donner les molécules produits, soit céder leur excès d'énergie, par collision également. Les constantes de vitesses des 3 étapes sont notées  $k_5$ ,  $k_6$  et  $k_7$ .



On considèrera que les intermédiaires de réaction présents dans ces mécanismes sont suffisamment réactifs pour qu'on puisse leur appliquer l'AEQS.

### **Questions générales**

1. Qu'est-ce qu'un mécanisme réactionnel ?
2. Définir un intermédiaire de réaction et illustrer à l'aide des mécanismes présentés.
3. Qu'est-ce que l'AEQS ?

### **Questions relatives au premier mécanisme**

On veut ici déterminer la loi de vitesse théorique relative au premier mécanisme.

4. Exprimer la concentration des intermédiaires de réaction en fonction de la concentration en éthoxyéthane.
5. En déduire une expression de la vitesse de réaction en fonction de la concentration en éthoxyéthane.

### **Questions relatives au deuxième mécanisme**

On veut ici déterminer la loi de vitesse théorique relative au deuxième mécanisme.

6. Exprimer la concentration en  $\text{R}^*$  considéré comme un intermédiaire de réaction en fonction de la concentration en éthoxyéthane.
7. En déduire une expression de la vitesse de réaction en fonction de la concentration en éthoxyéthane.

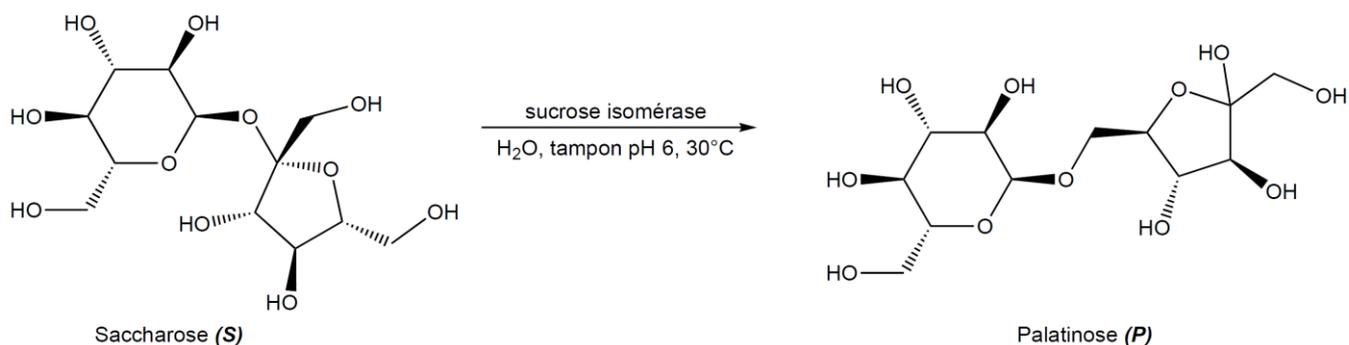
### **Comparaison aux résultats expérimentaux et conclusion**

8. Quel est le mécanisme qui vous paraît le plus en adéquation avec les résultats expérimentaux ?

### Exercice n°3 : Préparation industrielle du palatinose

Le palatinose est un isomère naturel du saccharose (ou sucrose). Dégradés plus lentement que le saccharose, ce composé et l'isomalt, produit issu de sa réduction, peuvent être utilisés par les personnes atteintes de diabète pour limiter et différer le pic glycémique consécutif à la prise de sucre. Leur plus grande stabilité en milieu acide et leur caractère moins hygroscopique en font également des sucres de choix en pâtisserie, ou dans l'industrie agroalimentaire.

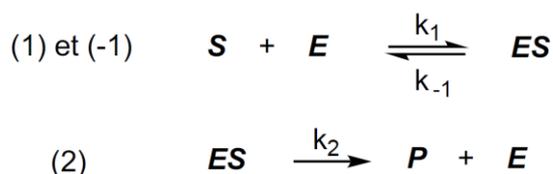
Le palatinose est préparé à partir du saccharose par une réaction d'isomérisation catalysée par une enzyme appelée sucrose isomérase, produite par des bactéries (**figure 1**). Le processus a pu être optimisé à l'échelle industrielle.



**Figure 1.** Isomérisation du saccharose (S) en palatinose (P).

Cette réaction d'isomérisation fait encore aujourd'hui l'objet de vives recherches afin d'optimiser la production de palatinose et d'en limiter les sous-produits. L'aspect cinétique est ainsi crucial et les sucrose isomérases, une fois isolées et purifiées à partir de bactéries clonées, ont pu être confrontées au modèle cinétique de deux scientifiques pionniers, Leonor Michaelis et Maud Menten.

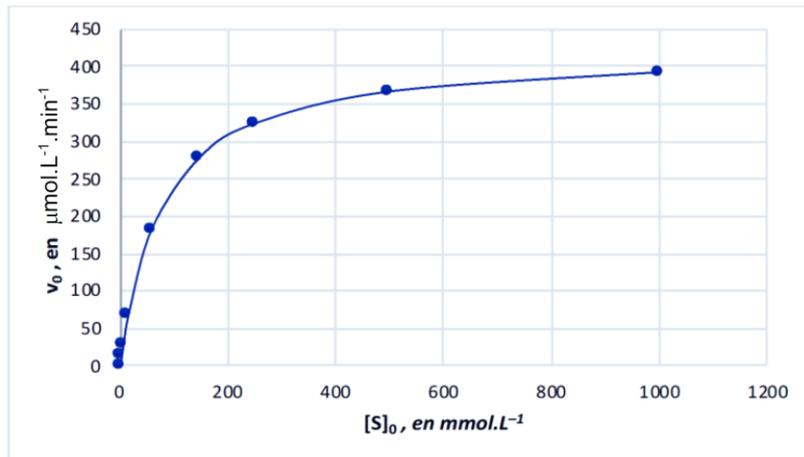
Dans ce modèle, le saccharose (S) réagit avec l'enzyme (E) pour conduire à un intermédiaire appelé complexe enzyme-substrat (ES) selon deux actes élémentaires opposés de constantes cinétiques  $k_1$  et  $k_{-1}$ . Le complexe ES donne ensuite par un processus irréversible de constante cinétique  $k_2$  le palatinose (P) et l'enzyme (E) libérée. On note  $v_1$ ,  $v_{-1}$  et  $v_2$  les vitesses volumiques des actes élémentaires (1), (-1) et (2).



On note  $[X]$  la concentration molaire volumique de l'espèce X dans le milieu réactionnel à l'instant t, et  $[X]_0$  cette concentration à l'instant initial. On note  $v$  la vitesse volumique de la réaction d'isomérisation, définie comme étant la vitesse volumique de formation du palatinose P.

Une équipe de recherche australienne a publié en 2005 un article (*Applied and environmental microbiology*, **2005**, 1581–1590) consacré notamment à l'étude des propriétés cinétiques de la sucrose isomérase extraite du microorganisme *Klebsiella planticola* UQ14S. L'évolution de la vitesse initiale de la réaction d'isomérisation en fonction de la concentration initiale en saccharose a pu être étudiée en faisant varier la concentration initiale en saccharose et en mesurant la vitesse initiale de la réaction par chromatographie (**figure 2**).

Les vitesses initiales (notées  $v_0$ ) sont exprimées en  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ , les concentrations initiales en saccharose en  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , ramenées à 1 mg d'enzyme. Le milieu est tamponné à pH = 6 et la température est de 30 °C.



**Figure 2.** Évolution de la vitesse initiale de la réaction d'isomérisation en fonction de la concentration initiale en saccharose.

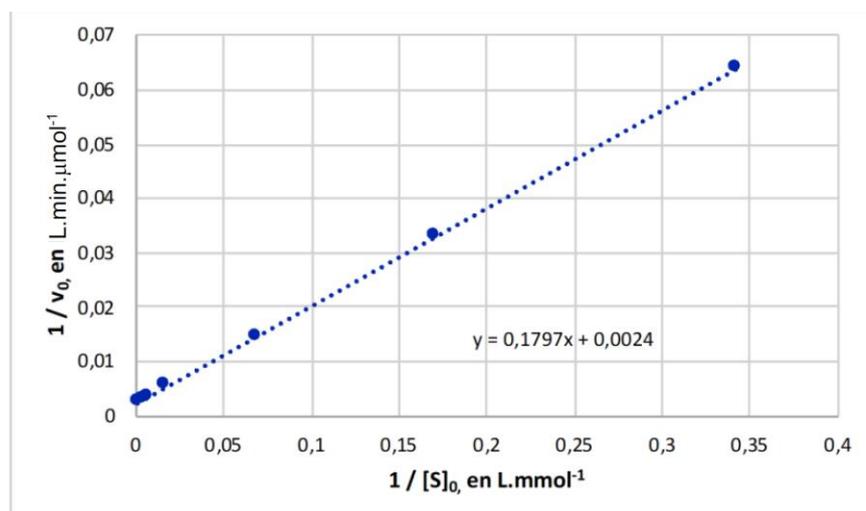
1. Préciser à quelle(s) condition(s) l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) peut être appliquée au complexe enzyme-substrat **ES**.
2. Établir une relation simple reliant les grandeurs  $[E]_0$ ,  $[E]$  et  $[ES]$ .
3. Montrer que dans les conditions énoncées à la question 1, la vitesse volumique initiale  $v_0$  se met sous la forme :

$$v_0 = \left( \frac{d[P]}{dt} \right)_0 = \frac{v_{max} \times [S]_0}{K_M + [S]_0}$$

On donnera l'expression des constantes  $v_{max}$  et  $K_M$  en fonction de  $[E]_0$  et des constantes cinétiques.

4. Interpréter qualitativement la grandeur  $v_{max}$ . On pourra étudier un cas limite. Pour quelle concentration  $[S]_0$  la vitesse initiale vaut-elle la moitié de la vitesse  $v_{max}$  ?
5. Après avoir reproduit l'allure de la courbe de la **figure 2** sur la copie, y placer les grandeurs  $v_{max}$  et  $K_M$ . Interpréter qualitativement le fait qu'une enzyme soit dite « avoir une forte affinité pour son substrat » lorsque la grandeur  $K_M$  est faible.

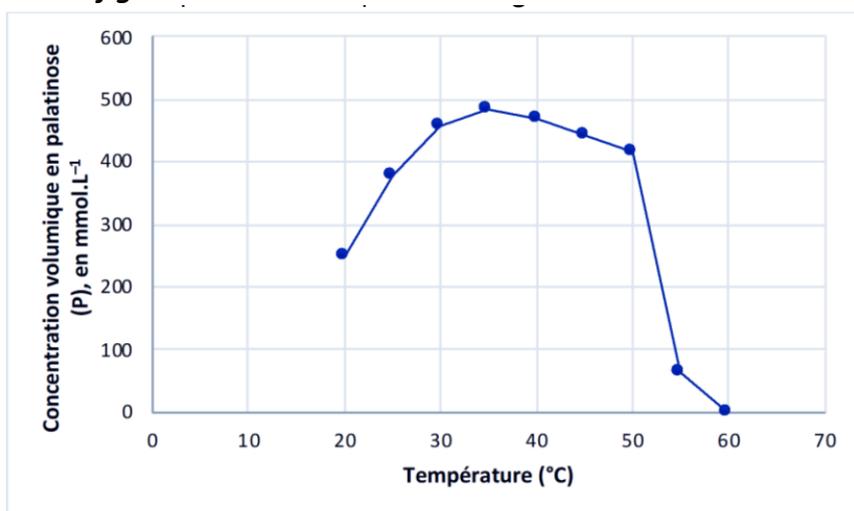
Traditionnellement, les données cinétiques sont exploitées en traçant la courbe de Lineweaver-Burk, représentant l'évolution de  $1/v_0$  en fonction de  $1/[S]_0$ . Dans le cadre de l'étude de la sucrose isomérase, cette courbe et sa modélisation par une fonction affine sont représentées dans la **figure 3**, avec  $1/v_0$  en  $L \cdot \min \cdot \mu\text{mol}^{-1}$  et  $1/[S]_0$  en  $L \cdot \text{mmol}^{-1}$ .



**Figure 3.** Courbe de Lineweaver-Burk pour l'isomérisation du saccharose en palatinose.

6. Exploiter la courbe de Lineweaver-Burk et évaluer les constantes  $v_{max}$  et  $K_M$ .

Les auteurs ont également évalué l'influence de la température sur l'activité catalytique de la sucrose isomérase lors de la conversion du saccharose en palatinose. La réaction est réalisée en solution aqueuse tamponnée à pH = 6, pour une concentration molaire volumique en saccharose égale à  $584 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La concentration en palatinose est évaluée au bout de 10 minutes de réaction et son évolution en fonction de la température est représentée **figure 4**.



**Figure 4.** Évolution de la concentration en palatinose en fonction de la température.

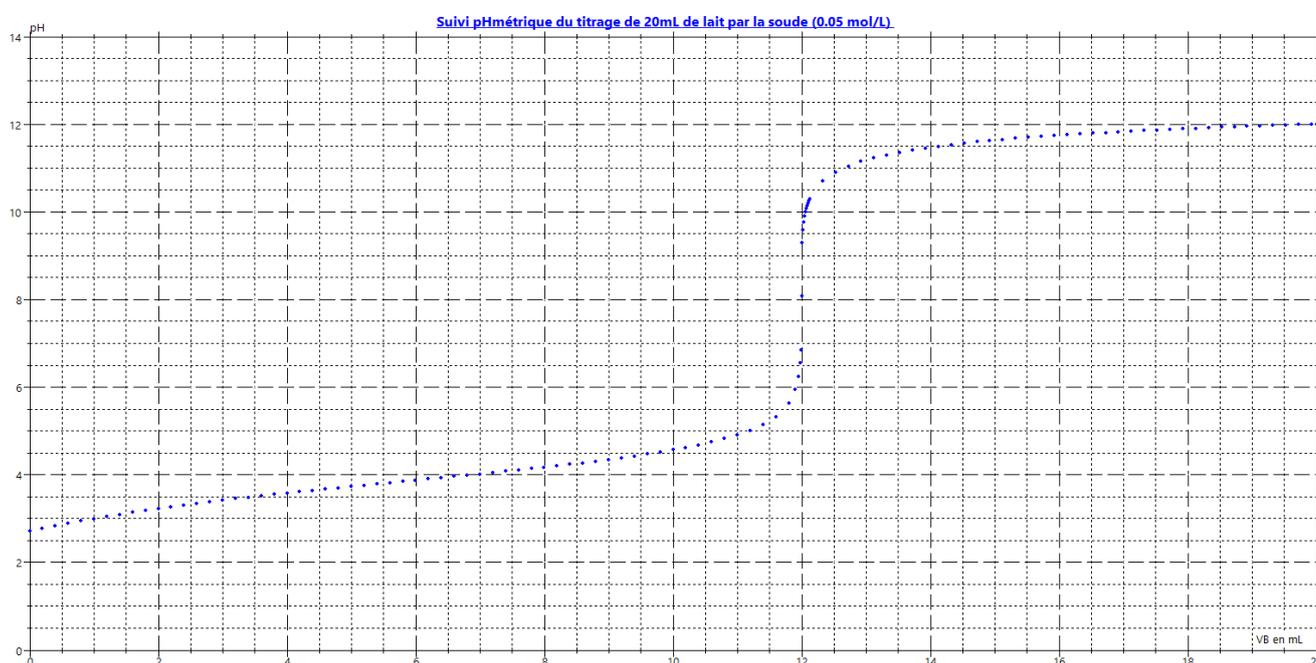
7. Commenter l'allure générale la courbe de la **figure 4** et interpréter le comportement de l'enzyme à haute et basse température.

**Exercice n°4 : Dosage de l'acide lactique du lait**

Un lait frais contient peu d'acide lactique. C'est en vieillissant que le lactose présent dans le lait se transforme en acide lactique  $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$  noté par la suite HA.

Un lait est caractérisé par son degré Dornic : un degré Dornic,  $1^{\circ}\text{D}$ , correspond à 0,10 g d'acide lactique par litre de lait. Pour être considéré comme frais, un lait doit avoir un degré Dornic inférieur ou égal à  $18^{\circ}\text{D}$ .

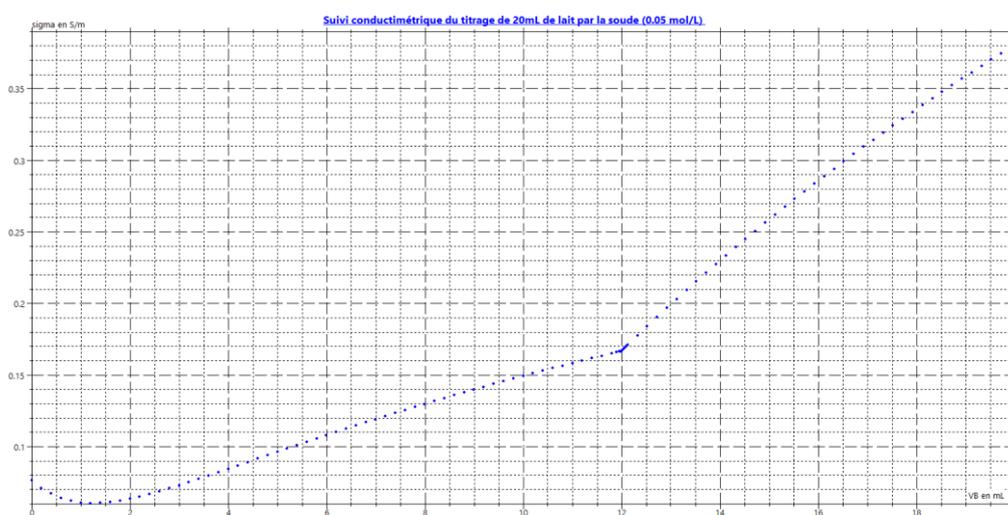
On dose l'acide lactique, considéré comme le seul acide présent dans le lait étudié, par une solution de soude de concentration  $c_B = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On prélève un volume  $V_A = 20,0 \text{ mL}$  de lait que l'on place dans un bécher et on suit l'évolution du pH en fonction du volume de soude versé  $V_B$ . La courbe de pH est représentée ci-dessous.



1. Écrire l'équation de la réaction de titrage et calculer sa constante d'équilibre.
2. Déterminer si le lait étudié est frais.
3. Retrouver le pKa de l'acide lactique à partir de la courbe de titrage.
4. Retrouver par le calcul, la valeur initiale du pH du lait étudié.
5. Parmi les indicateurs colorés suivants, lequel choisir pour ce titrage.

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Bleu de bromophénol	Jaune	3,0-4,6	Bleu-violet
Rouge de méthyle	Rouge	4,2-6,2	Jaune
Rouge de crésol	Jaune	7,2-8,8	Rouge

Le suivi conductimétrique du même titrage a permis d'obtenir la courbe ci-dessous.



6. Justifier l'évolution de la conductivité  $\sigma$  du mélange en fonction du volume  $V_B$  de soude versé.
7. Qu'aurait pu faire l'expérimentateur au début du titrage pour obtenir une courbe mieux modélisable par des portions de droite ?

Données à 25°C :

- Masse molaire de l'acide lactique :  $M_{HA} = 90 \text{ g.mol}^{-1}$
- Couple acide lactique HA / ion lactate  $A^-$  :  $pK_a = 3,86$
- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$