

BCPST 1 : DS 09 - CHIMIE

Mercredi 04 Juin 2025 – 1h30

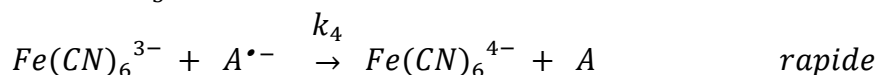
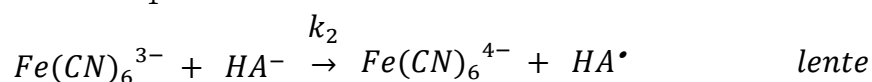
Usage de la calculatrice : autorisé

EXERCICE 1 : CINETIQUE CHIMIQUE D'OXYDATION DE LA VITAMINE C

(~40 min)

On étudie la cinétique chimique d'oxydation de l'acide ascorbique (vitamine C) noté H_2A par l'ion complexe $Fe(CN)_6^{3-}$ en milieu acide. La réaction a lieu en phase aqueuse dans laquelle tous les composés mis en jeu sont solubles.

Le mécanisme réactionnel proposé est le suivant :



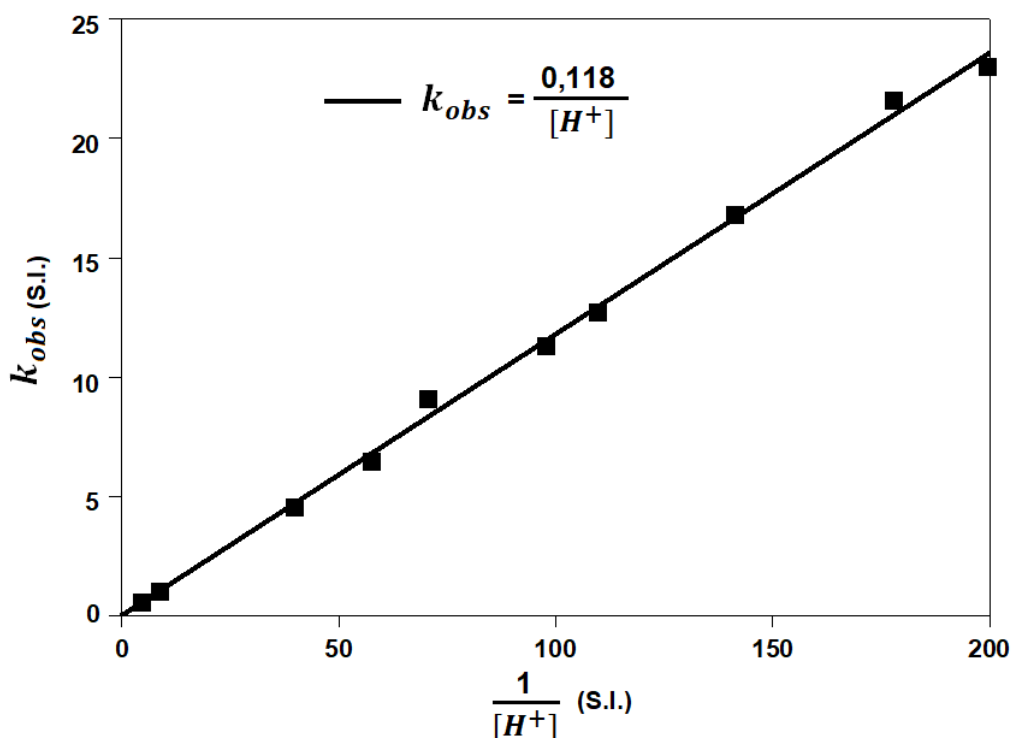
1. Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique H_2A par l'ion complexe $Fe(CN)_6^{3-}$.
2. Donner la définition d'un intermédiaire réactionnel et identifier les espèces jouant ce rôle dans ce mécanisme réactionnel.
3. Déterminer l'expression de la loi de vitesse v de cette réaction d'oxydation en fonction des concentrations en quantité de matière des espèces $Fe(CN)_6^{3-}$, H_2A et H^+ . La démarche sera soigneusement justifiée.
4. En déduire si cette réaction admet un ordre global courant.

Diverses expériences menées à un pH imposé ont conduit à une loi expérimentale du type :

$$v = k_{obs} \cdot [Fe(CN)_6^{3-}] \cdot [H_2A]$$

5. Expliquer en quoi les conditions opératoires permettent d'obtenir une loi expérimentale de cette forme. Dans ces conditions, donner l'expression littérale de k_{obs} .
6. Quelle est l'unité usuelle de k_{obs} ?

L'oxydation de l'acide ascorbique a été réalisée à température constante $T = 298\text{ K}$ dans divers tampons pH . Les résultats sont représentés sur le graphique ci-dessous.



Document 1 : Evolution de k_{obs} en fonction de $\frac{1}{[H^+]}$

7. Etablir l'expression de la constante thermodynamique d'équilibre K_1° associée à la première étape du mécanisme, en fonction des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} et de toute autre constante.
8. On donne $k_2(T = 298\text{ K}) = 10,0 \cdot 10^2 \text{ SI}$. A l'aide des réponses aux questions précédentes et des résultats expérimentaux du **Document 1**, déterminer la valeur numérique de la constante thermodynamique d'équilibre K_1° à 298 K.
9. A quelle grandeur caractéristique du couple H_2A/HA^- correspond-elle ?

EXERCICE 2 : CINETIQUE DE L'ISOMERISATION DU SACCHAROSE EN PALATINOSE (~ 30 MIN)

Le palatinose est un isomère naturel du saccharose (ou sucrose). Dégradé 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.

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**).

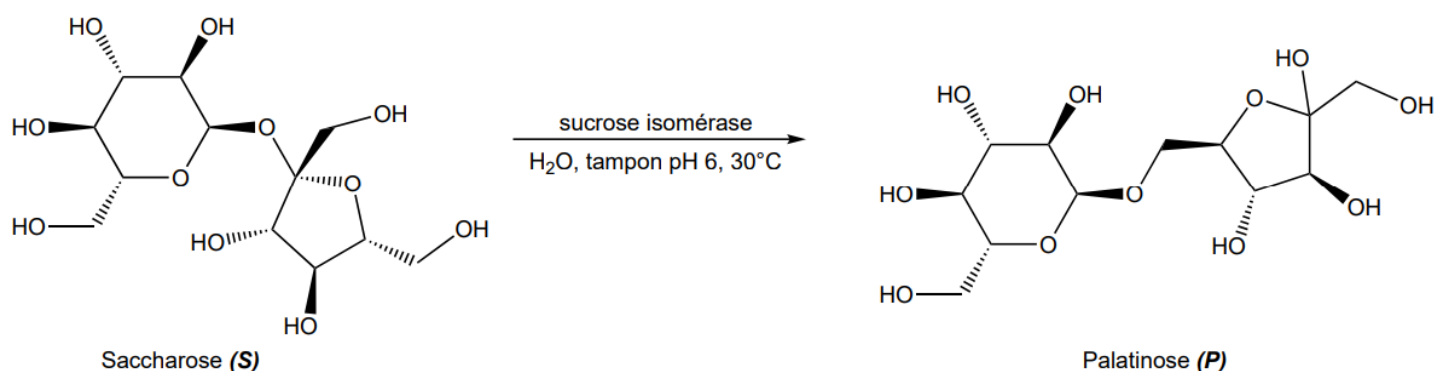
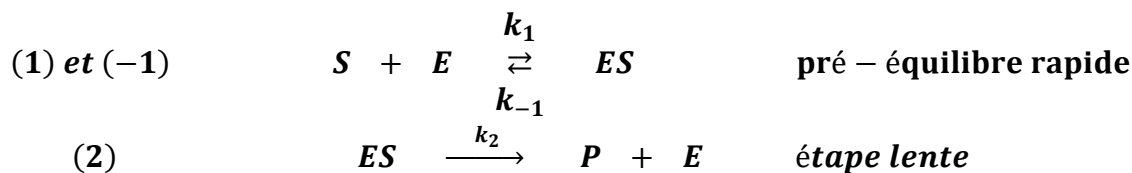


Figure 1. Isomérisation du saccharose (S) en palatinose (P)

Les sucroses isomérases ont pu être confrontées au modèle cinétique de deux scientifiques pionnières, 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.

Une équipe de recherche australienne a publié en 2005 un article 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 $\text{pH} = 6$ et la température est de 30°C .

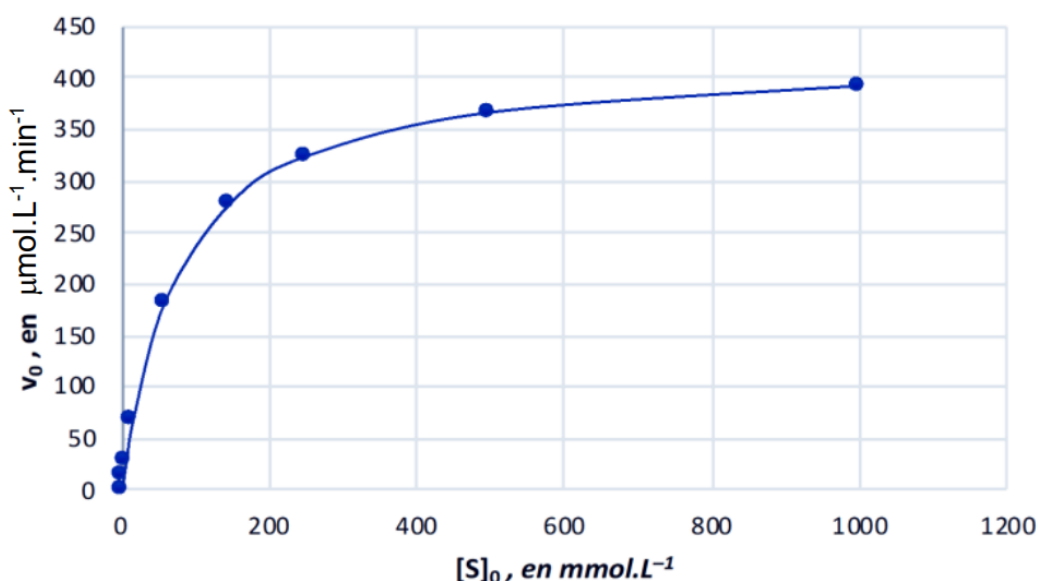


Figure 2. Évolution de la vitesse initiale de la réaction d'isomérisation en fonction de la concentration initiale en saccharose.

1. Établir une relation simple reliant les grandeurs $[E]_0$, $[E]$ et $[ES]$.

2. Montrer que la vitesse volumique initiale v_0 se met sous la forme : $v_0 = \frac{v_{\max} \cdot [S]_0}{K_M + [S]_0}$.

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

3. 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 $v_{\max}$?

4. 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 $\frac{1}{v_0}$ en fonction de $\frac{1}{[S]_0}$. 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** ci-dessous avec $\frac{1}{v_0}$ en $L \cdot \text{min}^{-1} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ et $\frac{1}{[S]_0}$ en $L \cdot \text{mmol}^{-1}$.

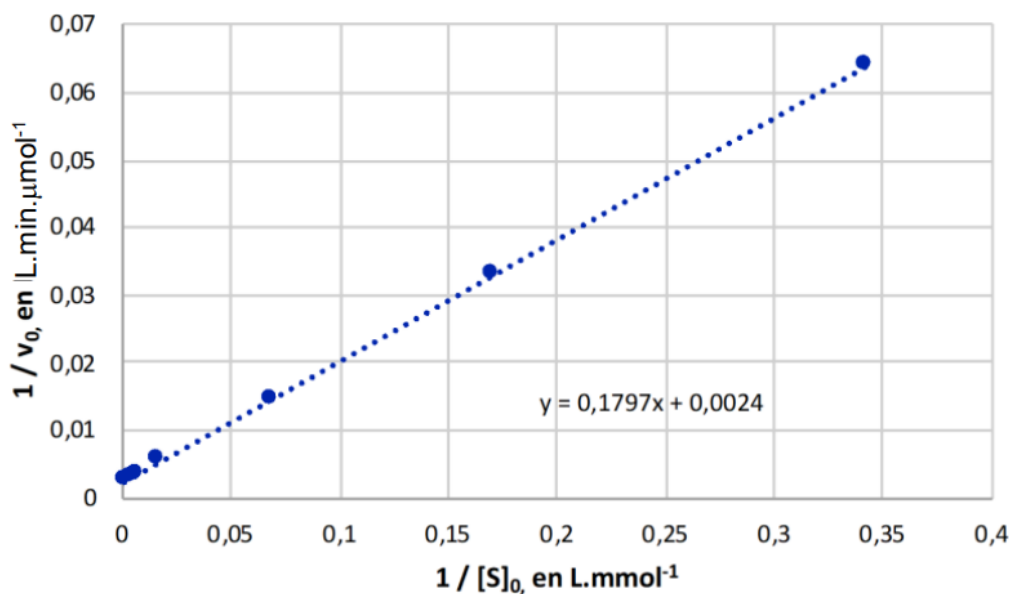


Figure 3. Courbe de Lineweaver-Burk pour l'isomérisation du saccharose en palatinose.

5. Exploiter la courbe de Lineweaver-Burk pour 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 $584 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$. 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**.

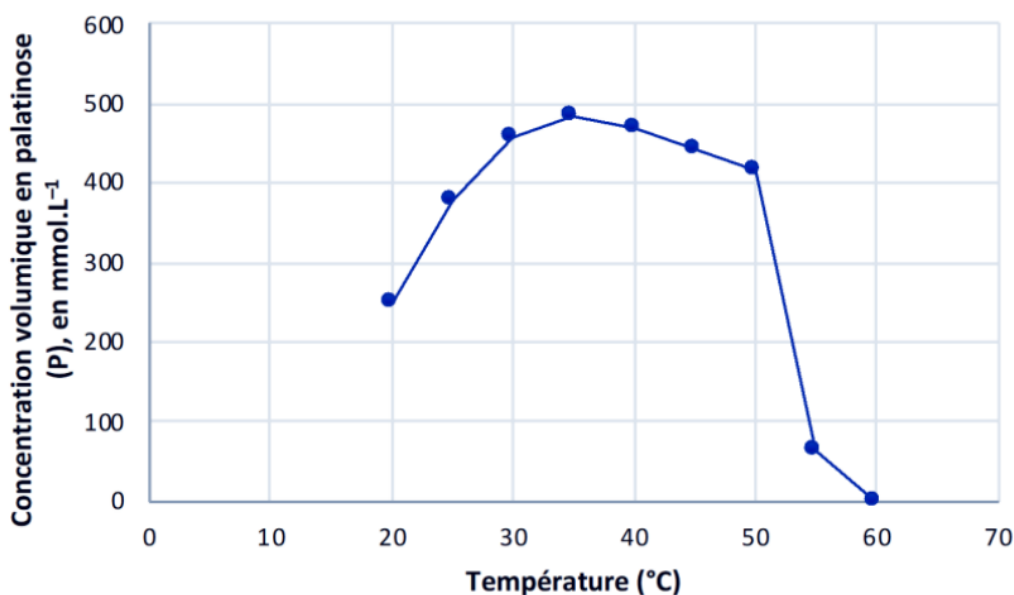
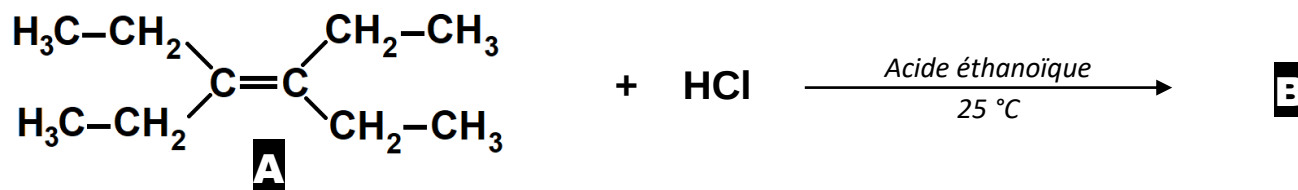


Figure 4. Évolution de la concentration en palatinose en fonction de la température.

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

EXERCICE 3 : CHIMIE ORGANIQUE**(~20 MIN)**

Au laboratoire, on mélange le composé **A** avec du chlorure d'hydrogène **HCl** dans l'acide méthanoïque à 25 °C et on obtient un produit **B** selon le bilan ci-dessous :



1. Nommer le composé **A**.
2. Donner la formule semi-développée du produit **B** obtenu et le nommer.
3. Cette réaction est-elle une addition, une substitution ou une élimination ? Justifier.
4. Ecrire le mécanisme réactionnel justifiant la formation du produit **B** avec le formalisme des flèches courbes.
5. En justifiant, donner l'expression de la loi de vitesse de cette réaction.
6. Une double liaison C=C est constituée de deux types de liaisons : rappeler le nom de ces deux types de liaisons, l'origine de leur différence et pourquoi l'une d'entre elles est plus fragile que l'autre.