

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée : 2 heures

Rappel : l'usage de la calculatrice est autorisé.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

*Cette épreuve porte sur un thème commun : **chimie et alimentation**. Elle est constituée de quatre parties indépendantes et à l'intérieur de ces parties, certaines questions sont elles-mêmes indépendantes. Les données nécessaires à la résolution des différentes parties sont placées en fin de sujet dans le document 2.*

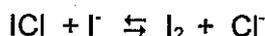
Les correcteurs tiendront compte dans la notation, du respect des consignes, du soin, de la rédaction, de l'orthographe et de la présentation.

Chimie et alimentation

1. Indice d'iode d'une huile d'olive (4 points)

Définition : L'indice d'iode I_i est la masse de diiode I_2 , exprimée en grammes, fixée par addition sur 100 g de corps gras.

Principe : Le réactif de WIJS qui contient du monochlorure d'iode ICl se fixe plus rapidement que le diiode. Dans un essai réel, le corps gras est mélangé au réactif de WIJS. Une partie du monochlorure d'iode réagit alors avec les glycérides insaturés du corps gras. On ajoute alors de l'iodure de potassium $K^+ + I^-$ en excès qui se combine au monochlorure d'iode restant selon la réaction :



Le diiode formé est dosé par une solution de thiosulfate de sodium $2Na^+ + S_2O_3^{2-}$. Parallèlement, on effectue un essai à blanc c'est-à-dire sans ajout d'huile au réactif de WIJS.

Résultats :

	Masse d'huile	Volume de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence : V_{eq}
Essai réel (1)	$m = 0,29 \text{ g}$	$V_{eq1} = 25,20 \text{ mL}$
Essai à blanc (2)	Sans huile	$V_{eq2} = 43,15 \text{ mL}$

1. Le constituant principal de l'huile d'olive (71,3% en masse) est l'acide oléique encore appelé en nomenclature systématique l'acide octadéc-9-énoïque.

- 1.1. Sachant que l'octadécane est l'alcane de formule brute $C_{18}H_{38}$, préciser la formule semi-développée de l'acide oléique.
- 1.2. L'acide octadéc-9-énoïque possède 2 stéréoisomères,
 - 1.2.1. Donner leur représentation topologique.
 - 1.2.2. Les nommer.
 - 1.2.3. Indiquer de façon précise la relation de stéréoisomérisation qui les relie.
2. On s'intéresse à la réaction du dosage du diiode par le thiosulfate de sodium.
 - 2.1. Écrire l'équation de la réaction du dosage.
 - 2.2. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction. Justifier qu'elle peut être utilisée pour réaliser un dosage.
3. Détermination de l'indice d'iode
 - 3.1. Exprimer les quantités de diiode formées en fonction de la concentration en ions thiosulfate C_{red} et des volumes versés de la solution d'ions thiosulfate à l'équivalence V_{eq1} et V_{eq2} .
 - en présence d'huile (n_1) ;
 - en absence d'huile (n_2).
 - 3.2. La concentration en ions thiosulfate est $C_{red} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. En déduire la masse « équivalente » de diiode fixée par l'échantillon d'huile analysé.
 - 3.3. L'huile d'olive a un indice d'iode compris entre 80 et 90. Préciser si le résultat confirme l'identité de l'huile utilisée pour l'expérience. Commenter.

2 Le nitrite de sodium (3 points)

Le nitrite de sodium est utilisé en tant que conservateur alimentaire ou comme réfrigérant.

1. Une des recettes possibles d'utilisation comme réfrigérant consiste à mélanger 100 g d'eau à 15°C à 60 g de nitrite de sodium NaNO_2 . La température finale obtenue est de -12°C . Qualifier du point de vue thermodynamique la nature de la réaction de dissolution du nitrite de sodium dans l'eau.
2. La dissolution du nitrite de sodium conduit à un cation monoatomique et un anion polyatomique.
 - 2.1. Écrire l'équation de la réaction de dissolution.
 - 2.2. La structure électronique de l'élément sodium est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Justifier la structure électronique du cation monoatomique correspondant.
 - 2.3. Établir la représentation de Lewis de l'anion polyatomique. Déterminer sa géométrie à l'aide de la méthode V.S.E.P.R..
3. On procède à la dissolution de 30 g de nitrite de sodium dans un volume de 1,00 L d'eau. Grâce à un système thermostaté, la température finale du mélange est de 20°C .
 - 3.1. Préciser si la dissolution est complète. Justifier.
 - 3.2. La température de la solution est amenée à 25°C . Indiquer dans quel sens est déplacé l'équilibre de dissolution du nitrite de sodium. Justifier la réponse.
 - 3.3. Calculer le pH de la solution à cette température. Justifier les hypothèses éventuelles.

3. Cinétique enzymatique de la décarboxylation de la glycine (4 points)

La glycine est l'un des acides aminés constitutifs des protéines dont la formule est $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COOH}$.

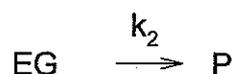
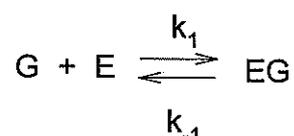
Une enzyme mitochondriale, notée E, catalyse une partie des processus de dégradation de la glycine, la décarboxylation réversible.



1. Indiquer les différentes formes ioniques sous lesquelles on peut rencontrer la glycine en milieu aqueux.
2. Dresser le diagramme de prédominance de la glycine dans l'eau.
3. On étudie la cinétique de la réaction précédente effectuée dans des extraits hépatiques d'un individu sain et d'un individu malade qui présente une hyperglycémie. Les résultats obtenus sont relevés dans le tableau suivant.

Concentration initiale en glycine (mmol.L ⁻¹)	Vitesse initiale de réaction (mmol.L ⁻¹ .h ⁻¹)	
	Sujet malade	Sujet sain
1	110	200
2	180	350
5	310	600
10	420	740

Le mécanisme proposé par Michaelis et Menten pour expliquer la transformation d'un substrat G en un produit P, catalysée par une enzyme E, suppose la formation d'un intermédiaire réactionnel EG selon les réactions suivantes :



De plus, on travaille avec un large excès de substrat, la glycine par rapport à l'enzyme E c'est-à-dire que les concentrations vérifient : $[\text{EG}] \ll [\text{G}]$.

On note la concentration initiale en enzyme $[\text{E}]_0$.

- 3.1. Écrire l'équation de conservation de la matière appliquée à l'enzyme.

- 3.2. En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire (A.E.Q.S.) au complexe intermédiaire EG, déterminer sa concentration en fonction de k_1 , k_{-1} , k_2 , $[E]_0$ et $[G]$.
- 3.3. En déduire l'expression de la vitesse initiale globale de réaction v_i .
- 3.4. Montrer que cette vitesse initiale peut se mettre sous la forme :

$$v_i = v_{\max} \frac{[G]}{[G] + K_M}$$

avec v_{\max} : vitesse initiale maximale et K_M : constante de Michaelis

- 3.5. Afin de pouvoir obtenir les grandeurs de la vitesse v_{\max} et de la constante de Michaelis K_M , on utilise une méthode de linéarisation comme celle de Lineweaver-Burk.

3.5.1. Établir, à partir de la relation précédente, l'expression qui relie

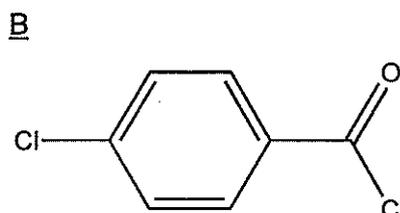
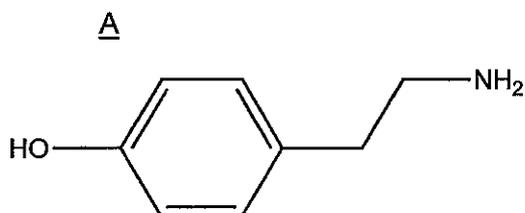
$$\frac{1}{v_i} \text{ en fonction de } \frac{1}{[G]}$$

- 3.5.2. En l'appliquant dans chacun des deux cas, à savoir le sujet sain et le sujet malade, calculer les vitesses initiales maximales et les constantes de Michaelis.
- 3.5.3. Comparer les propriétés cinétiques de l'enzyme E sur la glycine dans les deux cas et conclure.

4. Synthèse d'une molécule pharmacologique contre l'excès de cholestérol (9 points)

Une consommation excessive de corps gras entraîne une élévation du taux de cholestérol sanguin. L'objet de cet exercice est d'étudier la synthèse du bésafibrate, molécule utilisée pour traiter l'hypercholestérolémie. Les différentes étapes de la synthèse figurent dans le **document 1**.

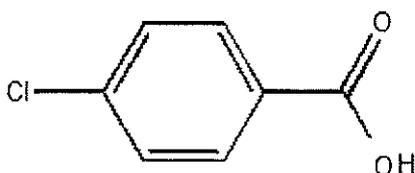
Les réactifs de départ sont les composés suivants :



Dans les conditions de cette synthèse, l'atome de chlore porté par le cycle benzénique de la molécule B ci-dessus et de la molécule B' de la question 1.3 ne réagit pas.

Première étape

- 1.1. Nommer les deux groupes caractéristiques présents dans la molécule A.
- 1.2. Identifier la famille chimique à laquelle appartient la molécule B.
- 1.3. Le composé B est utilisé pour l'obtention du composé C car il est très réactif. Mais ce composé C pourrait théoriquement être obtenu, en faisant réagir sur le composé A, le composé B' dont la formule est donnée ci-après.



La réaction de l'étape 1 s'écrirait alors :



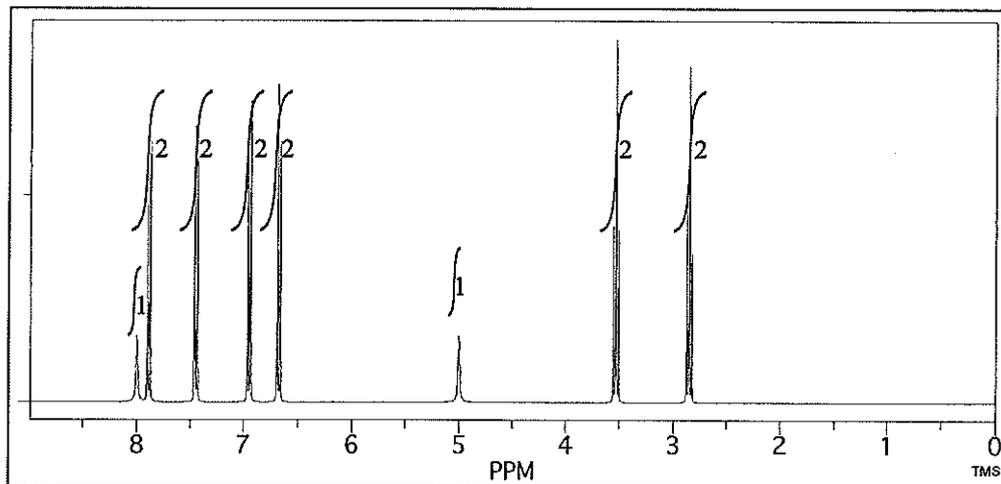
1.3.1. Écrire la formule topologique du composé C.

1.3.2. Nommer les deux fonctions présentes dans cette molécule.

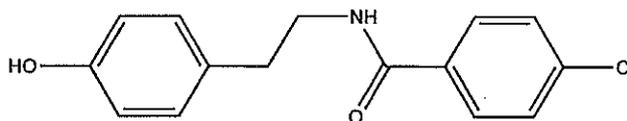
2. Deuxième étape

Dans cette étape, on fait réagir le composé C avec une solution d'hydroxyde de potassium ($\text{K}^+ + \text{HO}^-$). En fin de réaction, le pH est ramené à une valeur comprise entre 7 et 8. Les ions hydroxyde étant en défaut, seule une des deux fonctions de la molécule C peut être hydrolysée. On obtient les produits D et E. Le produit D est soluble dans la phase organique (pyridine) alors que le produit E l'est dans la phase aqueuse.

Le composé D soumis à une analyse par spectroscopie RMN du proton conduit au spectre suivant :



2.1. Montrer que la molécule ci-dessous est compatible avec la molécule D.



2.2. Donner la formule topologique de la molécule E et justifier sa solubilité dans la phase aqueuse.

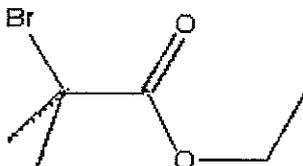
2.3. Proposer un mécanisme pour cette étape.

3. Troisième étape

Le groupe caractéristique $-\text{OH}$ de la molécule D se comporte comme un acide faible. Cette molécule réagit avec de la soude pour donner le composé F. Écrire l'équation de la réaction qui se produit.

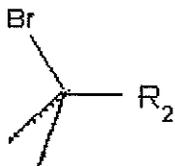
4. Quatrième étape

Le composé F réagit avec G. La formule topologique de la molécule G est donnée ci-après.



4.1. Nommer G en nomenclature systématique.

4.2. On notera par la suite G sous la forme :

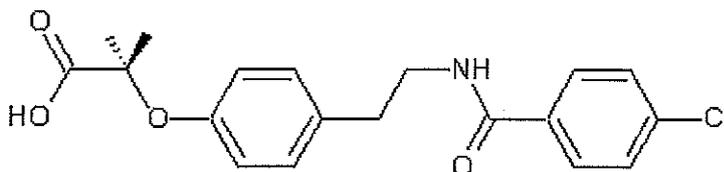


4.2.1. A priori le mécanisme réactionnel attendu pour cette étape est de type SN1. Donner la formule de l'intermédiaire réactionnel formé lors de cette étape. Justifier que le mécanisme attendu serait de type SN1.

4.2.2. En réalité, l'intermédiaire réactionnel est déstabilisé par la présence de deux atomes d'oxygène présents dans R₂. Le mécanisme de type SN2 est favorisé. Écrire le mécanisme réactionnel. On pourra utiliser les formes simplifiées de F et de G.

5. Cinquième étape

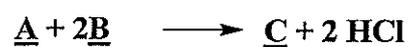
Le composé H réagit avec de la soude. Puis on passe en milieu acide pour donner le produit I dont la formule est la suivante.



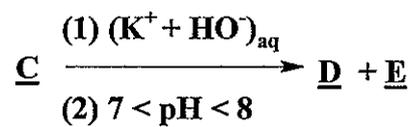
Écrire les deux équations de réaction.

Document 1: schéma de la synthèse

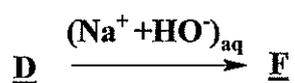
Étape 1 :



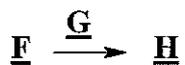
Étape 2 :



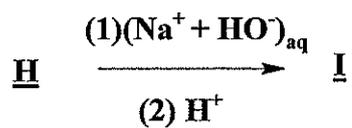
Étape 3 :



Étape 4 :



Étape 5 :



Document 2

Symbole de l'élément	N	O	Na	I
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	14,0	16,0	23,0	126,9
Numéro atomique	7	8	11	53

À T = 298 K :

Couple oxydant / réducteur	S ₄ O ₆ ²⁻ / S ₂ O ₃ ²⁻	I ₂ / I ⁻
Potentiel d'oxydoréduction standard E° en V (pH = 0)	0,09	0,62

pKa(HNO₂/NO₂⁻) = 3,35

glycine : pK_{A1} = 2,3 ; pK_{A2} = 9,6

Solubilité de NaNO₂ à 20°C : 820 g.L⁻¹

Constantes et formules :

$$\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$$

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Valeurs des déplacements chimiques δ (en ppm) en RMN du proton par rapport au TMS

φ-CH ₂ -	2,7 – 3,5
φ-OH	4,2 – 8,0
-CO-NH-	5,0 – 8,5
R-NH ₂ -	0,5 – 5,0
φ-H	6,0 – 9,5
-CH ₂ -N	2,3 – 3,5
R-CHO	9,5 – 9,9

avec φ-

