Concours commun Mines-Ponts, France

Session 2024, filière PC

Chimie

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Synthèse totale de l'aigialomycine D
- Le dioxygène et la respiration branchiale chez le requin

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/mines/pc/2024/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

A2024 – CHIMIE PC

**ÉCOLE DES PONTS PARISTECH,
ISAE-SUPAERO, ENSTA PARIS,
TÉLÉCOM PARIS, MINES PARIS,
MINES SAINT-ÉTIENNE, MINES NANCY,
IMT ATLANTIQUE, ENSAE PARIS,
CHIMIE PARISTECH - PSL.**

**Concours Mines-Télécom,
Concours Centrale-Supélec (Cycle International).**

CONCOURS 2024

Durée de l'épreuve : 4 heures

L'usage de la calculatrice et de tout dispositif électronique est interdit.

ÉPREUVE DE CHIMIE

Durée de l'épreuve : 4 heures

L'usage de la calculatrice et de tout dispositif électronique est interdit.

*Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente
sur la première page de la copie :*

CHIMIE - PC

L'énoncé de cette épreuve comporte 16 pages de texte.

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 est amené à prendre.

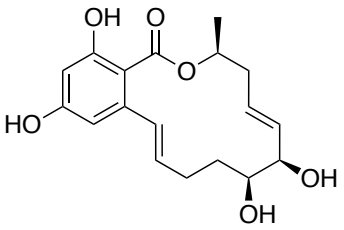
Les sujets sont la propriété du GIP CCMP. Ils sont publiés sous les termes de la licence
Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 France.

Tout autre usage est soumis à une autorisation préalable du Concours commun Mines Ponts.

Ce problème comporte deux parties indépendantes intitulées « Synthèse totale de l'aigialomycine D » et « Le dioxygène et la respiration branchiale chez le requin ».
Les données utiles à la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé (pages 14, 15 et 16).

Synthèse totale de l'aigialomycine D

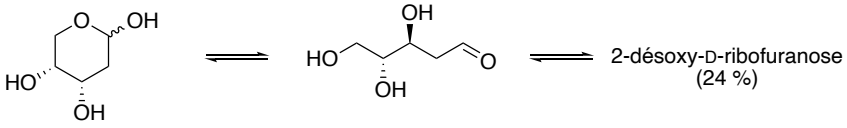
L'aigialomycine D (Figure 1), un macrolide résorcinolique à 14 chainons, a été isolé à partir du champignon de mangrove *Aigialus parvus*. Ce composé fait partie d'une grande famille de produits naturels qui possèdent une structure de macrolide à 14 chaînons fusionnée à une unité benzénoïde. Les macrolides résorcinoliques présentent un fort potentiel thérapeutique. Par exemple, il a été montré que l'aigialomycine D possédait une très forte activité antipaludique (IC_{50} : 6,6 µg/mL contre *Plasmodium falciparum*) ainsi qu'une cytotoxicité importante contre le carcinome épidermoïde humain (IC_{50} : 3,0 µg/mL contre les cellules KB).



aigialomycine D

Figure 1. *Structure de l'aigialomycine D.*

Ces propriétés biologiques intéressantes ont stimulé les travaux de synthèse orientés vers les macrolides résorcinoliques et leurs analogues. Une synthèse de l'aigialomycine D (Figure 1), publiée par le groupe de Danishefsky en 2004, utilise comme produit de départ le 2-désoxy-D-ribopyranose (**1**).[1] Ce composé existe en solution aqueuse sous trois formes différentes (Schéma 1) : la forme ouverte minoritaire (environ 1 %), et deux formes cycliques comportant respectivement un cycle à 6 atomes (environ 75 %) et un cycle à 5 atomes (environ 24 %).



2-désoxy-D-ribopyranose (**1**) (75 %) — 2-désoxy-D-ribose (1 %)

Les pourcentages des différentes formes sont donnés à 25 °C.

Schéma 1*. Différentes formes du substrat de départ **1** en solution aqueuse.*

Q1- Représenter tous les stéréoisomères du 2-désoxy-D-ribose (forme ouverte) et donner les relations de stéréoisomérie entre chaque paire de structures.

Q2- Représenter la forme cyclique à 5 atomes appelée 2-désoxy-D-ribofuranose, en indiquant sans ambigüité la position des différents groupements par rapport au plan du cycle. Combien de stéréoisomères du 2-désoxy-D-ribofuranose existe-t-il en solution ?

[1] X. Geng, S. J. Danishefsky, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 413–416.

Q3- Quelle réaction permet de passer de la forme linéaire à la forme 2-désoxy-D-ribopyranose ? Proposer un mécanisme en milieu acide pour cette transformation.

L'alcyne **8**, un précurseur de l'aigialomycine D, a été préparé à partir du 2-désoxy-D-ribopyranose (**1**). Sa synthèse débute par deux réactions qui conduisent successivement aux composés **3** et **4** (Schéma 2).

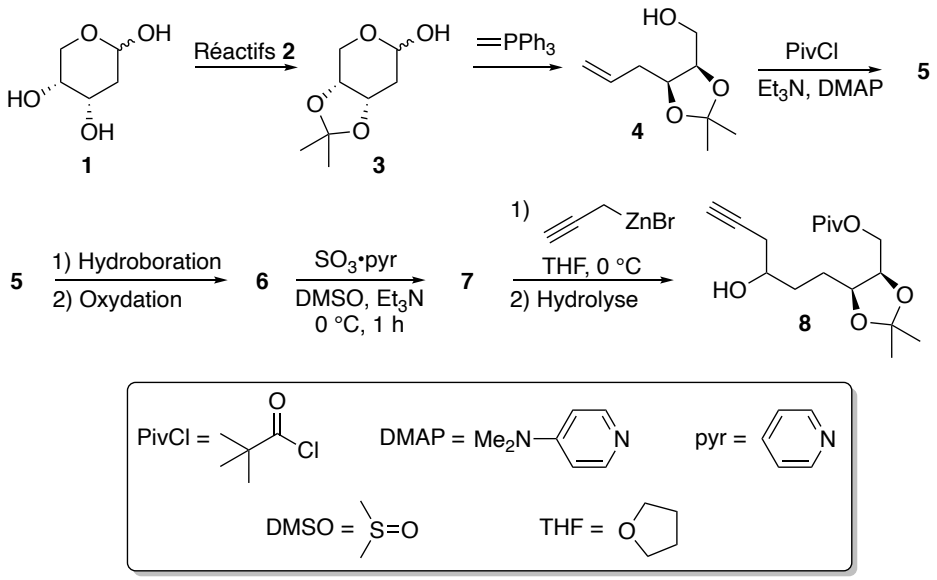


***Schéma 2**. Synthèse du précurseur **8** de l'aigialomycine D.*

Q4- Proposer des réactifs (notés réactifs **2**) et des conditions réactionnelles pour préparer efficacement le composé **3** à partir du composé **1**.

Le composé **4**, mis en présence de chlorure de pivaloyle (PivCl ou chlorure de 2,2-diméthylpropanoyle) avec de la triéthylamine et de la *N,N*-diméthylpyridin-4-amine (DMAP) dans le dichlorométhane, conduit à la formation du composé **5**. Ce dernier subit une séquence hydroboration-oxydation pour donner le composé **6** (Schéma 2).

Q5- Donner la structure du composé **5** et proposer un mécanisme justifiant sa formation à partir du composé **4** (sans faire intervenir la DMAP dans le mécanisme).

Q6- Donner la structure du composé **6** et préciser l'ensemble des réactifs nécessaires à l'obtention de ce dernier à partir du composé **5**. Justifier la régiosélectivité de la réaction.

Le composé **6** est alors oxydé en aldéhyde **7** via une réaction de Parikh-Doering[2] (Schéma 2).

Q7- Donner la structure de l'aldéhyde **7**.

Le traitement du composé **7** par un organozincique, un organométallique dont la réactivité est analogue à celle d'un organomagnésien mixte, tout en étant moins nucléophile et moins basique, conduit à la formation de l'alcyne vrai **8** après hydrolyse (Schéma 2).

Q8- Donner deux raisons pour lesquelles il n'est pas possible d'utiliser l'analogue organomagnésien ($HC{\equiv}CCH_2MgBr$) de l'organozincique impliqué dans cette transformation (le pK_a

[2] J. R. Parikh, W. E. Doering, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5505.

d'un alcyne vrai est de l'ordre de 25). Par analogie avec la réactivité des organomagnésiens mixtes, proposer un mécanisme rendant compte de la transformation de l'aldéhyde **7** en alcyne **8**.

L'alcyne **8** est ensuite transformé en l'acide carboxylique **10** en plusieurs étapes, avec l'obtention intermédiaire du composé **9** (Schéma 3).

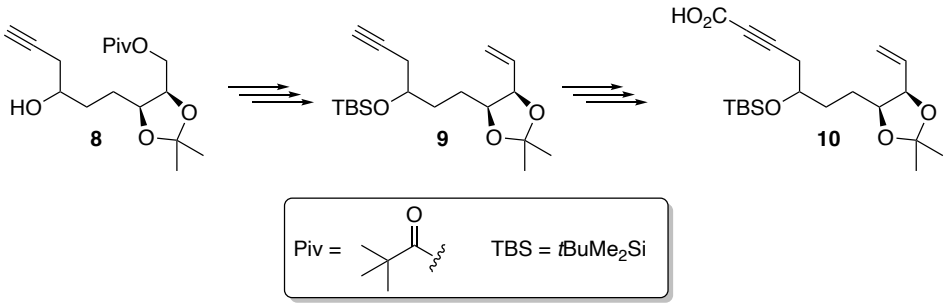
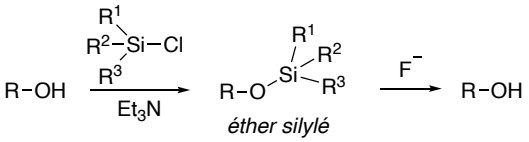


***Schéma 3**. Formation de l'acide carboxylique **10** à partir de l'alcyne **8**.*

Q9- Avec l'aide du Document 1, proposer un enchainement de plusieurs réactions afin d'obtenir le composé **9** à partir de l'alcyne **8**. On justifiera l'ordre des réactions et les éventuels problèmes rencontrés. Les réactifs principaux ainsi que la structure des composés intermédiairement obtenus seront précisés sans donner les mécanismes des différentes transformations.

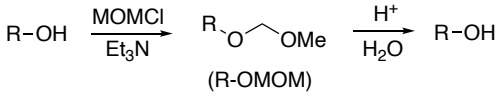
***Document 1.** Protection de la fonction alcool.*

Dans une synthèse, les groupements hydroxyles sont, la plupart du temps, protégés. Parmi les groupements protecteurs couramment utilisés, on rencontre les éthers silylés (R–OSi$R^1R^2R^3$) qui sont formés via des réactions de substitution.



Les éthers silylés sont retirés en présence d'ions fluorure (comme Bu_4NF), afin de régénérer la fonction alcool. Parmi les éthers silylés courants on rencontre le *tert*-butyldiméthylsilyle (R^1 = *t*Bu, $R^2 = R^3$ = Me) abrégé TBS, le triéthylsilyle ($R^1 = R^2 = R^3$ = Et) abrégé TES ou le triméthylsilyle ($R^1 = R^2 = R^3$ = Me) abrégé TMS.

Le groupement MOM (méthoxyméthyle) est également un groupement protecteur très utile en synthèse. La fonction alcool est protégée en présence de MOMCl en milieu basique (Et_3N), et ce groupement protecteur peut être retiré en milieu acide aqueux.



Q10- Proposer des conditions (réactifs et solvants) pour former l'acide **10** à partir du composé **9**.

Quelques étapes, non décrites ici, ont ensuite permis d'obtenir le diène **11** à partir de l'acide **10**. Par réaction de métathèse cyclisante en utilisant le catalyseur de Grubbs de seconde génération, le diène **11** a conduit au macrolide à 14 atomes **12** (Schéma 4).

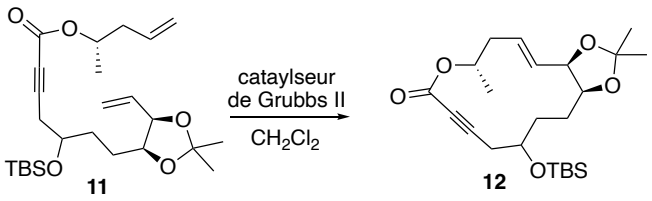


***Schéma 4**. Obtention du macrolide **12** par métathèse cyclisante.*

Q11- Seul le stéréoisomère de configuration *E* du composé **12** est obtenu lors de cette réaction. Quelle méthode expérimentale a permis de confirmer la configuration *E* de la double liaison formée ? Justifier votre réponse.

Dans la publication décrivant cette synthèse,[1] les auteurs indiquent que le composé **12** est un mélange de deux stéréoisomères, notés **12a** et **12b**, pour lesquels les valeurs suivantes sont rapportées dans la partie expérimentale :

12a : $[\alpha]_D^{25} = -124{,}6$ (*c* 0,17, $CHCl_3$) et **12b** : $[\alpha]_D^{25} = -173{,}3$ (*c* 0,41, $CHCl_3$)

Q12- À quelle grandeur correspondent ces résultats ? Commenter les valeurs obtenues. La présence de deux stéréoisomères pose-t-elle un problème pour la suite de la synthèse ?

La réaction de fermeture aboutissant au squelette macrocyclique à 14 atomes de l'aigialomycine D a constitué un vrai défi synthétique, et de nombreux groupes de recherches se sont attelés à cette tâche. Outre la méthode de métathèse cyclisante utilisée par le groupe de Danishefsky,[1] une méthode stéréosélective de cyclisation (au niveau de la double liaison carbone-carbone créée), utilisant une catalyse par un complexe du nickel, a été développée par le groupe de Montgomery (Schéma 5).[3]

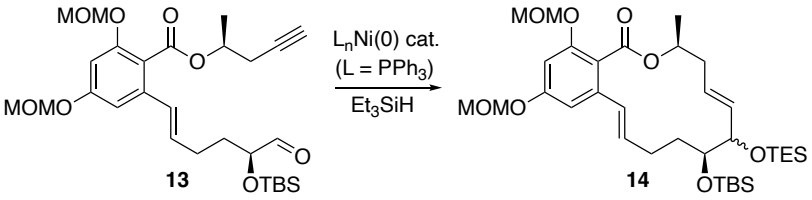


***Schéma 5**. Cyclisation catalysée par un complexe du nickel.[3]*

Le mécanisme de cette cyclisation comporte quatre étapes (une partie des structures a été simplifiée pour ne laisser apparents que les groupes fonctionnels réagissant).

[3] C. C. Chrovian, B. Knapp-Reed, J. Montgomery, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 811–814.

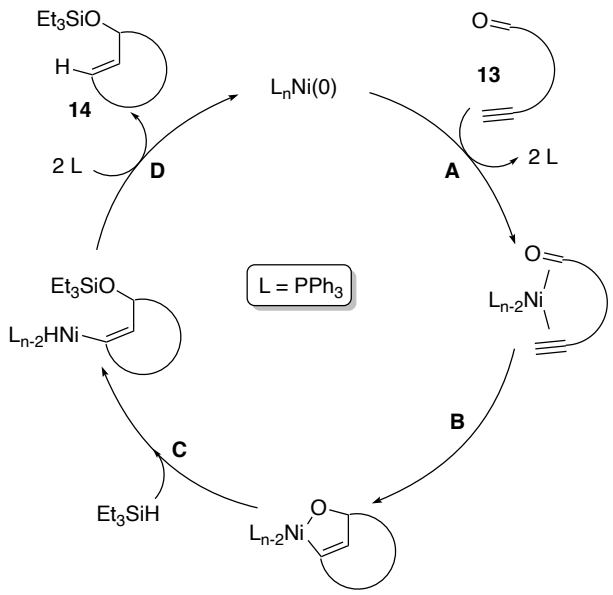


***Schéma 6**. Mécanisme de la cyclisation catalysée par un complexe du nickel.*

Q13- Donner le nom des deux étapes **A** et **D** de ce mécanisme.

Q14- Donner les variations du nombre d'oxydation du métal nickel dans chacune des quatre étapes.

La suite de la synthèse de l'aigialomycine D consiste en une réaction de Diels-Alder entre la triple liaison carbone-carbone du composé **12**, précédemment décrit (Schéma 4), avec le diène **15**. Le produit intermédiairement formé **16** (non isolé) subit, dans les mêmes conditions, une réaction de rétro-Diels-Alder pour conduire au composé **17** où les groupements triméthylsilyles (TMS) ont été ôtés lors du traitement de la réaction (Schéma 7 et Document 1 page 3).

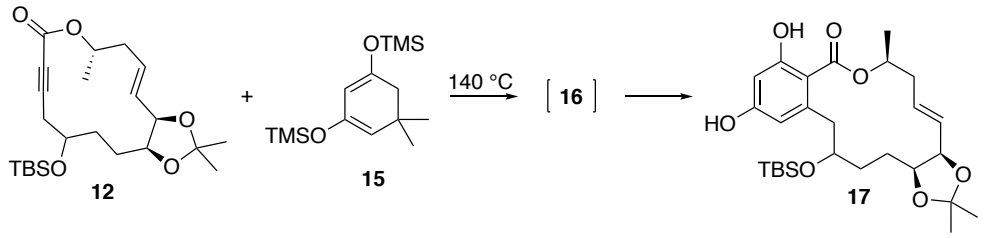
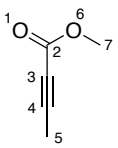


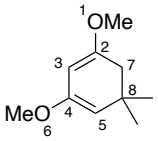
***Schéma 7**. Formation du composé **17** via des réactions de Diels-Alder et rétro-Diels-Alder.*

Q15- Donner la structure du composé intermédiaire **16** formé et justifier la régiosélectivité de la réaction à l'aide des données du Tableau 1.

***Tableau 1**. Caractéristiques des orbitales frontalières de molécules modèles des réactifs **12** et **15**.*



Orbitale	Coefficient sur l'atome n°						
	1	2	3	4	5	6	7
HO (–10,7 eV)	0,50	–0,05	–0,63	–0,49	0,30	0,10	–0,09
BV (0,1 eV)	0,38	–0,55	–0,22	0,66	–0,19	0,16	–0,06



Orbitale	Coefficient sur l'atome n°							
	1	2	3	4	5	6	7	8
HO (–8,1 eV)	–0,23	0,43	0,39	–0,33	–0,59	0,17	–0,18	0,24
BV (0,6 eV)	0,16	–0,62	0,33	0,37	–0,55	–0,09	0,16	0,14

Q16- Donner la structure du composé organique, possédant quatre atomes de carbone, formé lors de la réaction de rétro-Diels-Alder.

Le diène impliqué dans la réaction de Diels-Alder, le 5,5-diméthyl-1,3-bis(triméthylsilyloxy)cyclohexa-1,3-diène **15**, a été préparé en quelques étapes à partir du composé commercial **18** (Schéma 8).

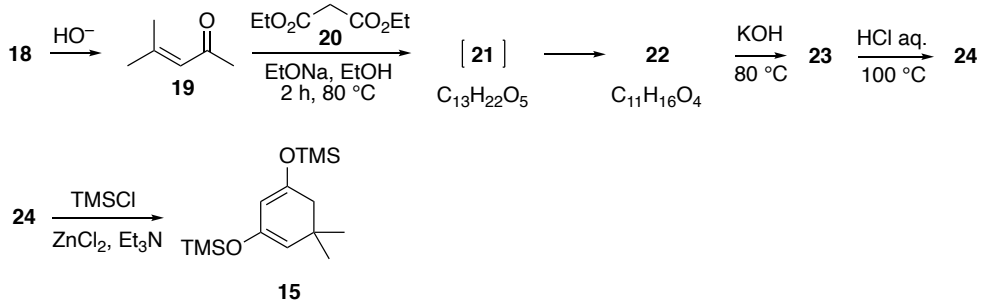


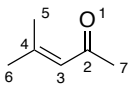
***Schéma 8**. Synthèse du 5,5-diméthyl-1,3-bis(triméthylsilyloxy)cyclohexa-1,3-diène **15**.*

L'oxyde de mésityle **19** (4-méthylpent-3-én-2-one) est obtenu par condensation d'un précurseur organique à trois atomes de carbone **18** en milieu basique. Il est ensuite traité par le malonate de diéthyle **20** en présence d'éthanolate de sodium dans l'éthanol pour conduire à un produit intermédiaire **21** de formule brute $C_{13}H_{22}O_5$ qui cyclise rapidement en **22**, de formule brute $C_{11}H_{16}O_4$. Le composé **22** est ensuite chauffé au reflux en présence d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium pour conduire au composé **23** qui subit une décarboxylation (perte d'une molécule de dioxyde de carbone) en milieu acide à chaud pour former le composé **24**. Une dernière étape permet de former le diène **15** attendu.

Q17- Donner la structure du composé organique **18** (à trois atomes de carbone) précurseur de l'oxyde de mésityle **19**. A quel type de réaction correspond cette transformation ?

Q18- Donner la structure de l'intermédiaire **21** formé par condensation, sous contrôle orbitalaire, du diester malonique **20** sur l'oxyde de mésityle **19**. Expliquer la régiosélectivité de la formation de ce composé à l'aide des données du Tableau 2.

***Tableau 2**. Caractéristiques des orbitales frontalières du composé **19**.*



Orbitale	Coefficient sur l'atome n°						
	1	2	3	4	5	6	7
HO (–9,9 eV)	0,52	–0,10	–0,66	–0,42	0,24	0,24	0,06
BV (0,1 eV)	–0,37	0,56	0,16	–0,66	0,18	0,18	-0,15

Q19- Donner la structure du composé cyclique **22** ainsi que le mécanisme de sa formation, sachant que l'intermédiaire **21** (non isolé) et le produit **22** sont obtenus dans les même conditions.

Les données spectroscopiques de RMN ^{1}H du composé **22** sont les suivantes :

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 4,22 (q, J = 8,0 Hz, 2H), 3,63 (s, 2H), 2,89 (s, 1H), 2,32 (s, 2H), 1,21 (t, J = 8,0 Hz, 3H), 0,99 (s, 6H).

(*s* = singulet ; *d* = doublet ; *t* = triplet ; *q* = quadruplet)

Q20- Attribuer les signaux relevés sur le spectre de RMN ^{1}H du composé **22**.

Q21- Quelles bandes caractéristiques peut-on attendre en spectroscopie infrarouge pour ce composé **22** ?

Q22- Donner les structures des composés **23** et **24**.

L'aigialomycine D est finalement obtenue en quelques étapes (Schéma 9) à partir de l'intermédiaire **17** (Schéma 7). Les deux groupements hydroxyles résorcinoliques du composé **17** sont d'abord protégés par le groupement méthoxyméthyle (MOM) pour former le composé **25**, avant de créer la double liaison carbone-carbone de type styrène du composé **26**. Une dernière étape permet alors d'obtenir l'aigialomycine D.

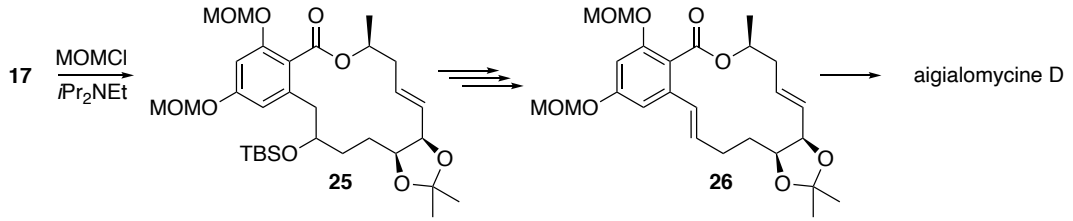


***Schéma 9**. Fin de la synthèse de l'aigialomicine D.*

Q23- Proposer un mécanisme pour la formation de **25** à partir de **17** (Document 1 page 3). Donner le nom des fonctions créées lors de cette étape.

Q24- Proposer un schéma réactionnel, en plusieurs étapes, expliquant la formation le composé **26** à partir de **25**. Justifier la régiosélectivité de la réaction de formation de la double liaison styrénique.

Q25- Proposer des conditions réactionnelles pour la formation de l'aigialomycine D à partir de **26**.

Le dioxygène et la respiration branchiale chez le requin

Le requin respire grâce à la présence de cinq à sept fentes branchiales sur les côtés de sa tête. Lorsqu'il se déplace, l'eau de mer pénètre par sa bouche, passe sur les branchies constituées d'un grand nombre de lamelles, puis ressort par ses fentes branchiales. Le dioxygène dissous dans l'eau de mer se fixe au moment du contact avec les capillaires sanguins des branchies. Ce mode de respiration contraint le requin de haute mer à nager en permanence pour que l'eau traverse en continu ses branchies. Si le requin s'arrête de nager, c'est l'asphyxie. C'est pourquoi lorsqu'un requin est pris dans un filet de pêche, il meurt asphyxié. La vitesse moyenne d'un requin est de l'ordre de 8 km/h, mais les plus rapides d'entre eux, comme le requin Mako, peuvent atteindre, sur de courtes distances, des vitesses allant jusqu'à 70 $km \cdot h^{-1}$.

Ce problème comporte quatre parties. Les trois premières abordent des points importants pour la modélisation de la respiration branchiale du requin traitée dans la dernière partie.

Solubilité du dioxygène dans l'eau de mer

Le requin puise le dioxygène nécessaire à sa survie dans son milieu environnant. Il est donc important de connaitre la concentration en dioxygène dissous dans l'eau de mer. Des observations ont montré qu'elle dépend d'un grand nombre de paramètres, comme les variations de température, les courants marins, la consommation du dioxygène par des bactéries aérobies, la photosynthèse, la salinité, la pluie, le vent…, mais aussi de la pression atmosphérique. Dans la suite du problème, par souci de simplification, l'eau de mer sera assimilée à de l'eau pure.

Q26- À l'aide des données fournies (annexes page 14), déterminer la concentration en dioxygène dissous à la surface de la mer dont l'eau est à 25 °C et est soumise à une pression de 1 bar.

Q27- Comment varie la solubilité du dioxygène quand la température du milieu augmente ? Justifier en détaillant le déplacement d'équilibre. Estimer la variation relative (en pourcentage) de la solubilité du dioxygène si la température augmente de 6 °C.

En laboratoire, des études cinétiques montrent que le transfert moléculaire du dioxygène de l'air vers de l'eau pure (choisie comme modèle pour l'analyse) suit une loi du premier ordre de la forme suivante :

$$\frac{dn}{dt} = \pm k_t (c - c_\infty) S \qquad (1)$$

où dn est la quantité de matière de dioxygène qui se dissout dans l'eau pendant le temps dt, S représente la surface d'échange, c est la concentration en dioxygène dissous dans l'eau à un instant t, c_∞ correspond à la solubilité du dioxygène à la température considérée et k_t est le coefficient de transfert de masse.

Q28- Préciser le signe de l'expression de dn/dt et l'unité du coefficient k_t.

Des mesures expérimentales du coefficient k_t ont donné les relevés suivants en fonction de la température T (Tableau 3).

***Tableau 3**. Coefficient $\boldsymbol{k_t}$ en fonction de la température **T**.*

T (°C)	17	25	35	40	50
k_t (S.I.)	$4{,}0\cdot10^{-4}$	$4{,}4\cdot10^{-4}$	$4{,}9\cdot10^{-4}$	$5{,}1\cdot10^{-4}$	$5{,}6\cdot10^{-4}$

Si l'on trace la courbe $lnk_t = f(1/T)$ on obtient une droite de pente –950 et d'ordonnée à l'origine –4,5.

Q29- En déduire une estimation de l'énergie d'activation E_A de la réaction de dissolution du dioxygène gazeux dans l'eau.

La saturation en dioxygène x est définie comme le rapport de la concentration en dioxygène sur sa solubilité.

Q30- Estimer la durée nécessaire à une eau à 17 °C à 90 % de saturation sur 10 centimètres de profondeur pour retrouver une saturation x de 99 % (la concentration en dioxygène sera supposée égale en tout point de la couche d'eau considérée). Commenter cette valeur.

Transport et stockage du dioxygène chez le requin

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 (MbO_2) dont la constante de formation est β :

$$Mb_{(aq)} + O_{2\,(aq)} \rightleftharpoons MbO_{2\,(aq)}$$

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 O_2) :

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

Q31- 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} ?

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

$$Hb_{(aq)} + n\,O_{2\,(aq)} \rightleftharpoons Hb(O_2)_{n\,(aq)}$$

Q32- Montrer que le pourcentage de saturation de l'hémoglobine Y_{Hb} peut s'écrire sous la forme : $Y_{Hb} = \frac{P^n_{O_2}}{P^n_{O_2}+(P^*_{Hb})^n}$

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

Des mesures expérimentales montrent que le tracé de $ln\frac{Y_{Hb}}{1-Y_{Hb}}$ en fonction de $lnP_{\mathrm{O_2}}$ est une droite de pente 3 et que le tracé de $ln\frac{Y_{Mb}}{1-Y_{Mb}}$ en fonction de $lnP_{\mathrm{O_2}}$ est une droite de pente 1. Ces mesures permettent également d'obtenir les valeurs des constantes P^*_{Hb} et P^*_{Mb}, respectivement égales à 30 et 7 mbar.

Q33- Les valeurs des coefficients directeurs des régressions linéaires étaient-elles attendues ? Expliquer.

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.

Q34- 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.

Production de l'énergie chez le requin

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 la réaction.

Q35- Déterminer l'enthalpie standard de la réaction de combustion complète $\Delta_c H^0_1$ du glucose à 298 K.

Q36- Calculer la constante thermodynamique de la réaction de combustion complète du glucose à 298 K. Commenter.

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.

Q37- Combien d'électrons sont nécessaires à l'oxydation totale d'une molécule de glucose ? Estimer le potentiel standard du couple glucose/CO_2. Combien de molécules de NAD^+ sont alors impliquées dans le cycle biologique simplifié à compléter et reproduire sur la copie (Figure 2) ?

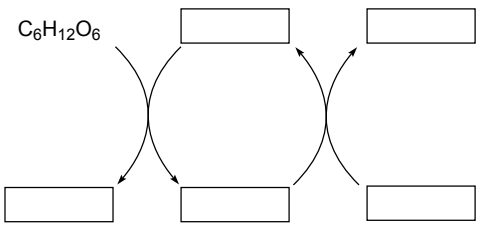


Figure 2*. Cycle biologique simplifié d'oxydation du glucose.*

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 d'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 kJ·mol^{-1}.

Q38- En déduire la valeur du rendement énergétique du mécanisme de respiration cellulaire par oxydation du glucose. Commenter.

En fait l'alimentation d'un requin est pauvre en carbohydrates comme le glucose, mais riche en acide 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 $(CH_2)_n$.

Q39- 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 $\Delta_c H_2^0$ correspondante en fonction de n.

Q40- 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.

La vitesse de déplacement du requin

Dans le modèle étudié ci-dessous, le requin est assimilé à un moteur ditherme fonctionnant entre une source froide (la mer) et une pseudo source chaude dont l'énergie libérée par mole de dioxygène $\mathcal{E}_c$ est estimée à 0,4 MJ·mol^{-1}. Pour les applications numériques, on considère un requin de 100 kg et un rendement énergétique de 40 %.

Q41- Les besoins en dioxygène d'un requin sont caractérisés par le flux molaire en dioxygène ϕ (en mole·s^{-1}). Exprimer ϕ en fonction de la masse du requin m, de sa puissance massique $\mathcal{P}_m$, de $\mathcal{E}_c$ et du rendement η de la machine ditherme que constitue le requin, puis en donner une application numérique (le rendement d'un moteur ditherme est le rapport du travail fourni à l'extérieur et de l'énergie thermique fournie au système par la source chaude).

Quand un requin respire, le transfert du dioxygène dissous dans l'eau de mer vers le sang s'effectue au niveau des membranes des lamelles branchiales. En régime stationnaire, on considère un modèle de conduction particulaire axiale selon l'axe Ox à travers les membranes des lamelles de surface S (Figure 3). On note $[O_2]_m$ la concentration en dioxygène dans l'eau de mer et $[O_2]_s$ celle dans le sang du requin.

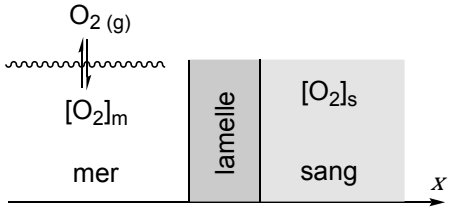


***Figure 3**. Modèle simplifié de conduction particulaire au niveau des branchies du requin.*

Pour étudier ce modèle, on utilise la loi de Fick (Figure 4) qui traduit un lien de proportionnalité entre la cause de la diffusion selon l'axe Ox (inhomogénéité de la concentration particulaire) et la conséquence (flux molaire ϕ à travers une surface S). Dans cette équation, c représente la concentration en particules et D le coefficient de diffusion, qui est constant. Le signe « − » indique que le flux de particules a lieu dans le sens des concentrations décroissantes (évolution spontanée donc irréversible, dans le sens de la tendance à l'homogénéisation).

$$\phi = -D \cdot \frac{dc}{dx} S$$

***Figure 4**. Loi de Fick.*

Q42- Exprimer le flux molaire ϕ en dioxygène à travers les lamelles en fonction de $[O_2]_s$, $[O_2]_m$, S la surface des lamelles, e l'épaisseur de la membrane des lamelles, et D le coefficient de diffusion du dioxygène dans les lamelles.

La fixation du dioxygène par l'hémoglobine du sang étant très efficace, il est raisonnable de supposer que la concentration en dioxygène libre dissous dans le sang est négligeable.

Q43- En déduire une expression de ϕ en fonction de la pression partielle en dioxygène de l'air.

On considère en première approximation que le transport du dioxygène nécessaire à la respiration est limité par sa diffusion à travers les lamelles.

Q44- Donner une estimation de la surface des lamelles dans ce modèle qui ne tient compte que de la diffusion interne dans les lamelles.

En réalité la surface des lamelles branchiales d'un requin de 100 kg est d'environ S = 30 m^2. La différence observée avec le résultat du calcul précédent s'explique par le fait que le modèle simplifié (Figure 3) néglige le transport externe convectif du dioxygène de l'eau de mer vers les lamelles branchiales. Aussi, un modèle plus réaliste de la conduction introduit la concentration en dioxygène à la surface des lamelles $[O_2]_\ell$ qui est distincte de la concentration en dioxygène dans l'eau de mer $[O_2]_m$ (Figure 5).

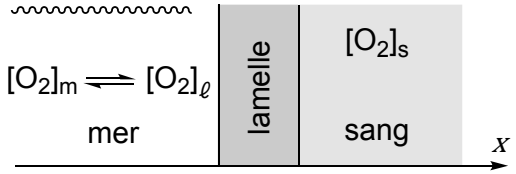


***Figure 5**. Modèle de conduction particulaire tenant compte du transfert convectif du dioxygène marin.*

Le flux molaire de transfert convectif du dioxygène marin vers les lamelles, à travers une surface S s'écrit de façon analogue à l'équation (1), page 8 :

$$\phi = \pm k_t([O_2]_m - [O_2]_\ell)S$$

Dans cette équation, le coefficient de transfert de masse k_t dépend du coefficient de diffusion du dioxygène dans l'eau de mer D_m, de la viscosité cinématique de l'eau ν, de la vitesse du fluide v et d'une longueur caractéristique L (L est ici la longueur d'une lamelle, $L \approx 2$ mm) :

$$k_t = \frac{1}{3} D_m^{2/3} \nu^{-1/6} L^{-1/2} v^{1/2}$$

Q45- En traduisant la continuité du flux molaire de dioxygène, déterminer la vitesse minimale de nage d'un requin de 100 kg lui garantissant un flux suffisant en dioxygène pour sa respiration. Commenter.

Fin de l'épreuve

Annexes

***Annexe 1**. Constantes usuelles et approximation de calculs.*

Constante de Faraday : $\mathcal{F} \approx 10^5$ C·mol^{-1}.
Constante des gaz parfaits $R \approx 8$ J·K^{-1}·mol^{-1}.
Il sera considéré que $RTln10 \approx 6$ kJ·mol^{-1} à 298 K ; e$^1 \approx 3$; $ln10 \approx 2{,}3$.

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

Espèce	$CO_{2\,(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$C_6H_{12}O_{6\,(aq)}$	$(CH_2)_n$	$O_{2\,(g)}$
$\Delta_f H^0$ (kJ·mol^{-1})	–390	–280	–1300	–30n	0
S_m^0 (J·mol^{-1}·K^{-1})	210	70	210		210

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

$E^0(H^+/H_{2\,(g)}) = 0{,}0$ V.
$E^0(O_{2\,(g)}/H_2O) = 1{,}23$ V.

***Annexe 4**. Constantes physicochimiques.*

Masses molaires (g·mol^{-1}) : C = 12 ; O = 16 ; H = 1.
Viscosité cinématique de l'eau à 20 °C : $\nu = 10^{-6}$ m^2·s^{-1}.
Coefficients de diffusion du dioxygène :

- dans les tissus du requin : $D = 2{,}0 \cdot 10^{-9}$ m^2·s^{-1}
- dans l'eau de mer : $D_m = 10^{-9}$ m^2·s^{-1}

La constante thermodynamique (K_H) associée à l'équilibre de dissolution du dioxygène gazeux :

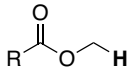
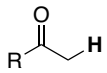
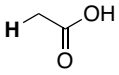
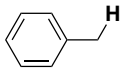
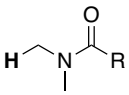
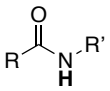
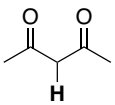
$$O_{2\,(g)} \rightleftharpoons O_{2\,(aq)}$$

$K_H = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ et $\Delta_r H^0 = -12$ kJ·mol^{-1} à 298 K.

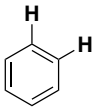
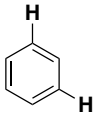
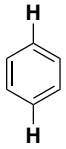
***Annexe 5**. Autres données.*

• 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 $\mathcal{P}_m = 0,6$ W·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 $e = 15$ µm.
• 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.

***Annexe 6**. RMN ^1H (gamme de déplacements chimiques).* [4]

Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
	0,8–1,3		3,4–4,2
	1,5–2,4		3,9–5,2
	1,9–3,1		4,5–7,2
	1,9–2,8		6,5–9,0
	2,3–2,9		9,0–10,5
	2,3–3,7		6–10
	3,3–4,2		10–12

***Annexe 7**. Constantes de couplage ^1H–^1H usuelles.*[4]

Protons							
J (Hz)	6–8	8–12	13–18	0–3	6–10	1–4	0–1

[4] E. Prestsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 4 edn. 2009.

***Annexe 8**. Table infrarouge (IR) des nombres d'onde de quelques groupes fonctionnels.*[4]

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})
O-H libre	3580-3670
O-H alcool lié	3200-3400
N-H amine, imine	3100-3500
N-H amide	3100-3500
C-H alcyne (≡C-H)	3300-3310
C-H alcène (=C-H)	3000-3100
C-H aromatique	3030-3080
C-H alcane (-C-H)	2800-3000
C-H aldéhyde	2750-2900
O-H acide carboxylique lié	2500-3200
C≡C	2100-2250
C≡N	2120-2260
C=O anhydride	1700-1840
C=O chlorure d'acyle	1770-1820
C=O ester	1735-1750
C=O acide carboxylique	1700-1725
C=O amide	1640-1670
C=O aldéhyde et cétone	1650-1730 abaissement de 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison
C=C	1625-1685
C=C aromatique	1450-1600
N=O	1510-1580
C=N	1600-1680
C-O	1050-1450
C-F	1000-1040
C-Cl	700-800
C-Br	600-750
C-I	500-600

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/mines/pc