

UE1 - Chimie

Annales classées

Réactions d'oxydo-réduction

SUJET

1	2.2	1	H	1.0079	2	He	4.0026
3	1.0	4	Li	6.941	5	B	10.811
2	1.5		Be	9.0122	6	C	12.011
11	0.9	12	Na	22.990	7	N	14.007
3	1.2		Mg	24.305	8	O	15.999
19	0.8	20	K	39.098	9	F	18.998
4	1.0		Ca	40.078	10	Ne	20.180
37	0.8	38	Rb	85.468	13	Al	26.982
5	1.0		Sr	87.62	14	Si	28.086
55	0.7	56	Cs	132.91	15	P	30.974
6	0.9		Ba	137.33	16	S	32.066
87	0.7	88	Fr	(223)	17	Cl	35.453
7	0.9		Ra	(226)	18	Ar	39.948
					26	Fe	55.845
					27	Co	58.933
					28	Ni	58.693
					29	Cu	63.546
					30	Zn	65.39
					31	Ga	69.723
					32	Ge	72.64
					33	As	74.922
					34	Se	78.96
					35	Br	79.904
					36	Kr	83.80
					37	Rb	85.468
					38	Sr	87.62
					39	Y	88.906
					40	Zr	91.224
					41	Nb	92.906
					42	Mo	95.94
					43	Tc	(98)
					44	Ru	101.07
					45	Rh	102.91
					46	Pd	106.42
					47	Ag	107.87
					48	Cd	112.41
					49	In	114.82
					50	Sn	118.71
					51	Sb	121.76
					52	Te	127.60
					53	I	126.90
					54	Xe	131.29
					55	Cs	132.91
					56	Ba	137.33
					57-71	La-Lu	178.49
					72	Hf	178.49
					73	Ta	180.95
					74	W	183.84
					75	Re	186.21
					76	Os	190.23
					77	Ir	192.22
					78	Pt	195.08
					79	Au	196.97
					80	Hg	200.59
					81	Tl	204.38
					82	Pb	207.2
					83	Bi	208.98
					84	Po	(209)
					85	At	(210)
					86	Rn	(222)

ELECTRONEGATIVITE

Z → 1.8 ←

Fe

A → 55.845

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\ln(x) = 2,3 \log(x)$$

$$\text{à } T = 300 \text{ K : } RT = 5/2 \text{ kJ.mol}^{-1} = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$2,3 RT = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$$

■ Exponentielle, Logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10.

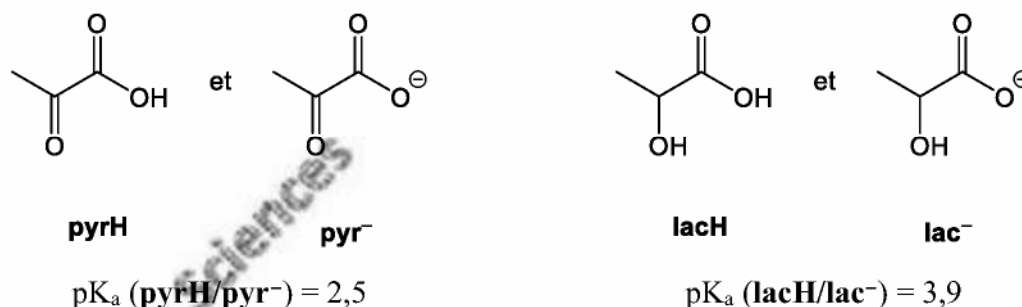
X	5	0,05	0,01
e^x	148,4	2,7	1,01
$\ln(x)$	1,62	-3,0	-4,6
$\log(x)$	0,65	-1,3	-2

(Certaines valeurs ont été arrondies afin de simplifier les calculs)

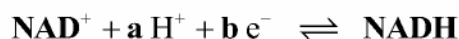
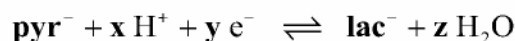
La numérotation des réactions et des composés est spécifique à chaque partie.

Les « aides au calcul, après arrondis » proposées doivent être utilisées lors du choix des propositions.

Lors de la glycolyse le pyruvate (**pyr⁻**) est transformé en lactate (**lac⁻**). Les structures des formes acides et basiques et leurs valeurs de pK_a sont données ci-dessous :

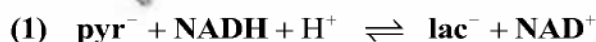


Question 22 : Concernant les couples redox **pyr⁻/lac⁻** et **NAD⁺/NADH** dans l'eau laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?



- A. $x = 2$ et $z = 1$
- B. $y = b = 2$
- C. $x = a$
- D. L'eau est solvant et réactif dans l'équation du couple **pyr⁻/lac⁻**.
- E. La réaction globale entre les deux couples redox nécessite la présence de 2 équivalents de **NADH**.

Question 23 : La réaction (1) est effectuée dans une solution aqueuse de pH fixé à 7.



On donne les potentiels standard à 300 K et à $\text{pH} = 7$:

$$E^\circ(\text{pyr}^-/\text{lac}^-) = -0,19 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{NAD}^+/\text{NADH}) = -0,32 \text{ V}$$

Concernant la réaction de réduction de **pyr⁻** par **NADH** à un **pH fixé à 7** (réaction 1), laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. La réaction (1) est spontanée dans le sens direct (de gauche à droite).
- B. Dans les conditions standard, la force électromotrice $E^\circ(1)$ est négative.
- C. Dans les conditions standard, l'enthalpie libre $\Delta_r G^\circ(1)$ a le même signe que $E^\circ(1)$.
- D. $E^\circ(1) = 0,13 \text{ V}$
- E. $\Delta_r G^\circ(1) = -26 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Question 24 : Concernant la réaction de réduction de pyr^- par NADH à un pH fixé à 7 (réaction 1), laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. La valeur de la force électromotrice du couple de référence H^+/H_2 dans les conditions standards, à 298 K, est : $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 1 \text{ V}$
- B. La force électromotrice de la pile équivalent à la réaction (1) à pH 7 fixé peut être exprimée comme :

$$E(1) = E^\circ(1) + 0,03 \log \frac{[\text{pyr}^-][\text{NADH}]}{[\text{lac}^-][\text{NAD}^+][\text{H}^+]}$$

- C. La valeur du rapport des concentrations exprimé dans l'équation de la force électromotrice de la pile équivalent à la réaction (1) est variable.
- D. L'équation écrite à la réponse B correspond à l'équilibre.
- E. On considère que dans les cellules les concentrations restent constantes à chaque instant et que dans ce cas le système est à l'équilibre.

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\text{Ln}(x) = 2,3 \log(x)$$

$$\text{à } T = 300 \text{ K} : RT = 5/2 \text{ kJ.mol}^{-1} = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$2,3 RT = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$$

■ Exponentielle, Logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10.

X	4	2	0,05
e^x	55	7,4	1,1
$\text{Ln}(x)$	1,4	0,7	-3
$\log(x)$	0,6	0,3	-1,3

(Certaines valeurs ont été arrondies afin de simplifier les calculs)

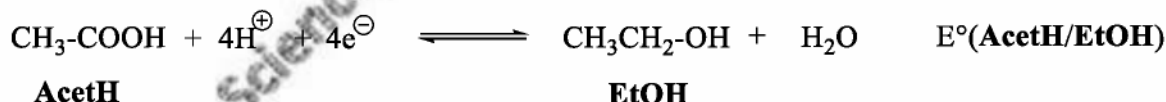
La numérotation des composés est spécifique à chaque partie.

Les « aides au calcul, après arrondis » proposées doivent être utilisées lors du choix des propositions.

III/ EQUILIBRES ACIDO-BASIQUE, THERMODYNAMIQUE ET OXYDO-REDUCTION

Question 20 : On s'intéresse à la réduction de l'acide acétique (**AcetH**) en éthanol (**EtOH**) comme montré ci-dessous (équation 4) :

Equation 4 :



Cette réduction, étudiée dans l'eau à pH = 7 et dans les conditions standard à 300 K, est la résultante de deux étapes successives de réduction impliquant les couples suivants :

- $E^{\circ}(\text{AcetH}/\text{CH}_3\text{-CHO}) = -0,6 \text{ V}$
- $E^{\circ}(\text{CH}_3\text{-CHO}/\text{EtOH}) = -0,2 \text{ V}$

Concernant les réactions de réductions des couples (AcetH/EtOH), (AcetH/CH₃-CHO) et (CH₃-CHO/EtOH) dans les conditions standard à pH = 7, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Lors de la réduction de **AcetH** en CH₃-CHO un électron est échangé.
- B. Lors de la réduction de **AcetH** en CH₃-CHO un équivalent d'eau (H₂O) est formé.
- C. La formation de **EtOH** lors de la réduction de CH₃-CHO nécessite la présence d'un équivalent de H₂O.
- D. Les trois réactions (**AcetH/EtOH**), (**AcetH/CH₃-CHO**) et (**CH₃-CHO/EtOH**) mettent en jeu le même nombre d'électrons.
- E. Les deux réactions (**AcetH/CH₃-CHO**) et (**CH₃-CHO/EtOH**) mettent en jeu le même nombre d'électrons.

Question 21 : Concernant les réactions de réduction (**AcetH/EtOH**), (**AcetH/CH₃-CHO**) et (**CH₃-CHO/EtOH**) dans les conditions standard à pH = 7, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. $E^{\circ}(\text{AcetH}/\text{EtOH}) = E^{\circ}(\text{AcetH}/\text{CH}_3\text{-CHO}) + E^{\circ}(\text{CH}_3\text{-CHO}/\text{EtOH})$
- B. $\Delta_r G^{\circ}(\text{AcetH}/\text{EtOH}) = \Delta_r G^{\circ}(\text{AcetH}/\text{CH}_3\text{-CHO}) + \Delta_r G^{\circ}(\text{CH}_3\text{-CHO}/\text{EtOH})$
- C. $\Delta_r G^{\circ}(\text{AcetH}/\text{CH}_3\text{-CHO}) = 120 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- D. $\Delta_r G^{\circ}(\text{AcetH}/\text{EtOH}) = 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- E. $E^{\circ}(\text{AcetH}/\text{EtOH}) = -0,4 \text{ V}$

Partie 1.4.

Question 8 : On s'intéresse au dosage de l'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) dans le sang. Ce dosage peut se faire en oxydant l'éthanol en acide acétique ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) en milieu acide ($\text{pH} = 1$) par du dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en excès. Le dichromate restant en solution est alors dosé par une solution d'iodure de potassium.

On pose les équations bilan **(I)** et **(II)** suivantes :



On donne :

$$E^\circ_1 (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = + 0.11 \text{ V}$$

$$E^\circ_2 (\text{I}_2/\text{I}^-) = + 0.54 \text{ V}$$

$$E^\circ_3 (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = + 1.34 \text{ V}$$

Concernant les trois couples d'oxydo-réductions considérés dans cet exercice, laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Le couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ met en jeu l'échange de 4 électrons et de 4 protons et le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ met en jeu l'échange de 6 électrons et de 6 protons.
- B. Le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ met en jeu l'échange de 6 électrons et de 7 protons, et le couple I_2/I^- met en jeu l'échange de 2 électrons.
- C. Le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ met en jeu l'échange de 6 électrons et de 14 protons.
- D. Dans les conditions standard, la réaction **(I)** entre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ est spontanée dans le sens direct (gauche vers droite).
- E. Le réducteur du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ est $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Question 9 : Concernant les deux réactions d'oxydo-réductions **(I)** et **(II)**, laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. $a = 2, b = 3, d = 3, f = 11$
- B. $a = 2, c = 16, e = 4$
- C. $b = 3, e = 4$
- D. $g = 1, h = 6, l = 7$
- E. $i = 14$

ANNALES CLASSEES CORRIGÉES SUPPLEMENTAIRES

UNIVERSITE DE PARIS – Session 2

2023

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\ln(x) = 2,3 \log(x)$$

$$\text{à } T = 300 \text{ K : } RT = 5/2 \text{ kJ.mol}^{-1} = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

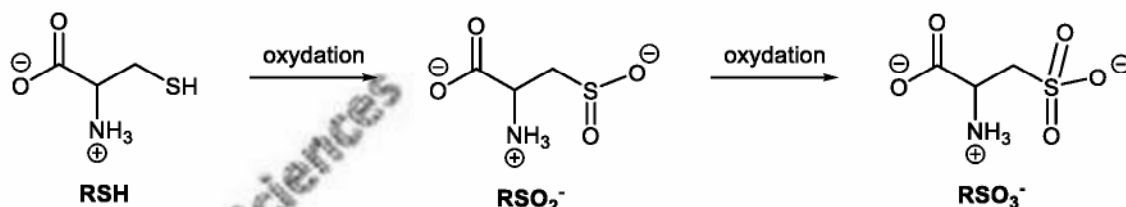
$$2,3 RT = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$$

■ Exponentielle, Logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10.

Le choix des valeurs dans les exercices où un calcul est requis a été fait de manière à ce qu'aucune autre aide numérique ne soit nécessaire.

- La numérotation des réactions et des composés est spécifique à chaque partie.

Dans les questions 20 et 21 on s'intéresse au catabolisme de la cystéine **RSH** qui conduit à l'acide cystéique **RSO₂⁻** via l'acide cystéinesulfinique **RSO₃⁻** en milieu biologique à pH = 7. Un oxydant possible pour les oxydations de **RSH** et **RSO₂⁻** est H₂O₂.



Couple (1) : RSO₂⁻/RSH E₁[°]

Couple (2) : RSO₃⁻/RSO₂⁻ E₂[°]

Couple (3) : H₂O₂/H₂O E₃[°]

Question 20 : Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. L'oxydation de RSH en RSO₂⁻ implique 5 protons et 4 électrons.
- B. L'oxydation de RSO₂⁻ en RSO₃⁻ implique 2 protons et 3 électrons.
- C. La transformation globale de RSH en RSO₃⁻ implique 7 protons et 6 électrons.
- D. L'équation du couple H₂O₂/H₂O est : H₂O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → 2 H₂O
- E. Dans les conditions standard, pour que H₂O₂ oxyde spontanément RSH et RSO₂⁻, on doit avoir E₃[°] > E₁[°] et E₂[°] > E₃[°].

Question 21 : Sachant que le potentiel d'un couple est défini par rapport au potentiel de référence d'une électrode normale à l'hydrogène, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. E_{H⁺/H₂}[°] = 10 V à pH = 0.
- B. Pour le couple (1) RSO₂⁻/RSH la réaction par rapport à la référence est la suivante :

$$\text{RSO}_2^- + 2\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{RSH} + 2\text{H}_2\text{O}$$
- C. La variation de l'enthalpie libre standard Δ_rG₍₂₎[°] du couple (2) RSO₃⁻/RSO₂⁻ s'exprime comme suit : Δ_rG₍₂₎[°] = -2F(E₂[°] + E_{H⁺/H₂}[°])
- D. Le potentiel standard à pH= 7 du couple (3) H₂O₂/H₂O s'exprime comme suit :

$$E_3 = E_3^\circ + 0,03 \log[\text{H}_2\text{O}_2]$$
- E. La f.e.m. standard E_{1,3}[°] de la pile correspondant aux couples (1) et (3) s'exprime comme suit :

$$E_{1,3}^\circ = E_1^\circ - E_3^\circ$$

Question 22 : Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Une réaction est spontanée dans le sens direct si $\Delta_r G$ et la f.e.m. de la pile équivalente E ont des valeurs négatives.
- B. L'équilibre d'une réaction est atteint si $\Delta_r G$ et la f.e.m. de la pile équivalente E sont égales à zéro.
- C. Le changement de la concentration d'un réactif d'une réaction à l'équilibre induit un changement de la valeur de la constante d'équilibre K correspondante.
- D. L'augmentation de la température déplace toujours une réaction dans le sens direct.
- E. Un état stationnaire de non-équilibre est possible uniquement dans un système fermé.

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\text{Ln}(x) = 2,3 \log(x)$$

$$\text{à } T = 300 \text{ K} : RT = 5/2 \text{ kJ.mol}^{-1} = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$2,3 RT = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$$

■ Exponentielle, Logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10.

X	52	10	4	1,1	0,9	0,333	0,05	10^{-3}	$0,5 \cdot 10^{-4}$	-0,05	-52
e^x	4×10^{22}	22×10^3	55	3	2,5	1,4	1,05	1	1	1	$2,6 \times 10^{-23}$
Ln(x)	4	2,3	1,4	0,1	-0,1	-1,1	-3	-7	-7,6	/	/
log(x)	1,7	1	0,6	0,04	-0,05	-0,5	-1,3	-3	-4,3	/	/

(Certaines valeurs ont été arrondies afin de simplifier les calculs)

La numérotation des composés est spécifique à chaque partie.

Les « aides au calcul, après arrondis » proposées doivent être utilisées lors du choix des propositions.

III/ EQUILIBRES ACIDO-BASIQUE, THERMODYNAMIQUE ET OXYDO-REDUCTION

Question 19 : Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Une réaction d'oxydo-réduction est caractérisée par un échange d'électrons et de protons.
- B. Dans un couple Red/Ox, l'oxydant est le donneur d'électrons.
- C. Dans un couple Red/Ox, le réducteur est plus riche en électrons que l'oxydant.
- D. Dans le couple I_2/I^- , I_2 est l'oxydant.
- E. Lorsque l'on compare deux couples Red/Ox, celui qui a le potentiel standard (E°) le plus faible est celui qui comporte le meilleur oxydant.

Dans les questions 20 et 21 on s'intéresse à une solution de sulfate ferreux (Fe^{2+}) titrée, à température ambiante, par une solution de permanganate de potassium (MnO_4^-) de concentration $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4).

Données :

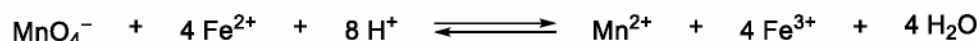
Couple 1 : MnO_4^- / Mn^{2+} $E_1^\circ = 1,49 \text{ V}$

Couple 2 : Fe^{3+} / Fe^{2+} $E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$

$F = 100\,000 \text{ C mol}^{-1}$

Question 20 : Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

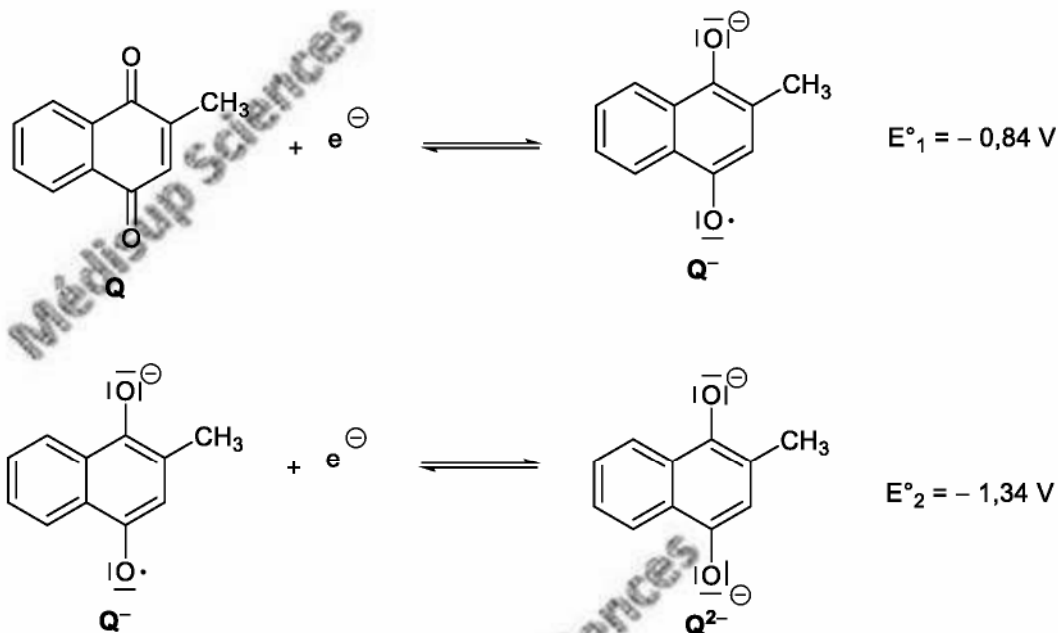
- A. La réduction de MnO_4^- en Mn^{2+} met en jeu 3 électrons.
- B. La réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} met en jeu 1 électron.
- C. Fe^{2+} est un meilleur réducteur que Mn^{2+} .
- D. MnO_4^- est un meilleur oxydant que Fe^{3+} .
- E. L'équation d'oxydo-réduction mettant en jeu les couples 1 et 2 s'écrit :



Question 21 : Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. La f.e.m. de la pile équivalent à la réaction d'oxydo réduction entre le permanganate et le sulfate ferreux est $E^\circ = -0,72 \text{ V}$.
- B. La réaction se déroule dans le sens indirect.
- C. $\Delta_r G^\circ = -360 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- D. La réaction est totale.
- E. Si on double la concentration de permanganate de potassium (MnO_4^-), la constante d'équilibre de la réaction sera divisée par 2.

Question 16 : La ménadione **Q** est susceptible de subir deux réactions de réduction à un électron successives **(1)** et **(2)** dont les potentiels standard sont ci-dessous. La réaction spontanée entre ces deux couples correspond à la réaction **(3)**. Les réactions **(1)**, **(2)** et **(3)** sont toutes considérées dans les conditions standard à 300 K.



Concernant les réactions des deux couples **(1)** et **(2)** et la réaction globale **(3)**, laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Q^{2-} est le réducteur le plus fort.
- B. Q^{2-} est l'oxydant le plus fort.
- C. La réaction **(3)** consiste en la formation de Q^{2-} .
- D. La réaction **(3)** consiste en la formation de 2 $\text{Q}^{\bullet-}$.
- E. La f.e.m. globale de la réaction **(3)** est égale à 0,5 V.

1		2		3										4										5										6										7										8										9										10																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
H		He		Li		Be		B		C		N		O		F		Ne		Na		Mg		Al		Si		P		S		Cl		Ar		K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr		Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe		Ba		La-Lu		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
1	2.2	1	1.0079	3	1.0	4	1.5	5	2.0	6	2.5	7	3.0	8	3.5	9	4.0	10	10.811	12.011	14.007	15.999	18.998	20.180	13	1.5	14	1.8	15	2.1	16	2.6	17	3.0	18	26.982	28.086	30.974	32.066	35.453	39.948	39	1.2	40	1.4	41	1.5	42	1.8	43	1.9	44	2.2	45	2.2	46	2.2	47	1.7	48	1.4	49	1.7	50	1.8	51	1.9	52	2.1	53	2.5	54	88.906	91.224	92.906	95.94	(98)	101.07	102.91	106.42	107.87	112.41	114.82	118.71	121.76	127.60	126.90	131.29	57-71	72	1.3	73	1.5	74	1.7	75	1.9	76	2.2	77	2.2	78	2.2	79	2.4	80	1.9	81	1.8	82	1.8	83	1.8	84	2.0	85	2.2	86	89-103	104-118	119	1.3	120	1.5	121	1.7	122	1.9	123	2.2	124	2.2	125	2.4	126	2.5	127	2.8	128	3.0	129	3.2	130	3.5	131	3.8	132	4.0	133	4.2	134	4.5	135	4.8	136	5.0	137	5.3	138	5.5	139	5.8	140	6.0	141	6.2	142	6.5	143	6.8	144	7.0	145	7.2	146	7.5	147	7.8	148	8.0	149	8.2	150	8.5	151	8.8	152	9.0	153	9.2	154	9.5	155	9.8	156	10.0	157	10.2	158	10.5	159	10.8	160	11.0	161	11.2	162	11.5	163	11.8	164	12.0	165	12.2	166	12.5	167	12.8	168	13.0	169	13.2	170	13.5	171	13.8	172	14.0	173	14.2	174	14.5	175	14.8	176	15.0	177	15.2	178	15.5	179	15.8	180	16.0	181	16.2	182	16.5	183	16.8	184	17.0	185	17.2	186	17.5	187	17.8	188	18.0	189	18.2	190	18.5	191	18.8	192	19.0	193	19.2	194	19.5	195	19.8	196	20.0	197	20.2	198	20.5	199	20.8	200	21.0	201	21.2	202	21.5	203	21.8	204	22.0	205	22.2	206	22.5	207	22.8	208	23.0	209	23.2	210	23.5	211	23.8	212	24.0	213	24.2	214	24.5	215	24.8	216	25.0	217	25.2	218	25.5	219	25.8	220	26.0	221	26.2	222	26.5	223	26.8	224	27.0	225	27.2	226	27.5	227	27.8	228	28.0	229	28.2	230	28.5	231	28.8	232	29.0	233	29.2	234	29.5	235	29.8	239	241	243	244	246	247	249	251	252	254	256	258	259	261	262	265	266	267	268	269	271	272	273	274	276	277	281	282	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

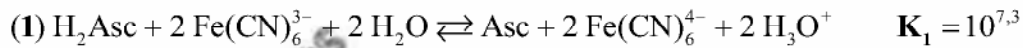
$$\ln(x) = 2,3 \log(x)$$

$$\text{à } T = 300 \text{ K} : RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$2,3 RT = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$$

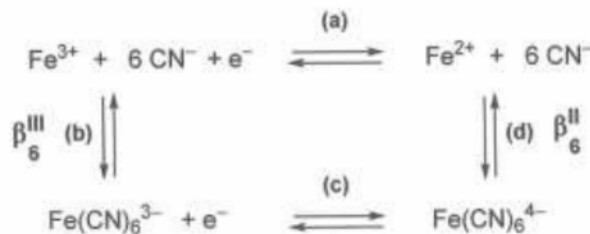
IV/ REACTIVITE DE H₂Asc AVEC DES IONS FER(III)

L'équation bilan de la réaction en solution aqueuse entre l'acide ascorbique **H₂Asc** et les ions fer(III) complexés est montrée ci-dessous (réaction (1)). La valeur de la constante d'équilibre correspondante **K₁** à 300 K est indiquée :



Soit les couples redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ de potentiel standard E°_{FeCN} et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de potentiel standard E° . Les constantes d'équilibre des réactions de formation des complexes $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ à partir de Fe^{3+} ou Fe^{2+} sont respectivement notées β_6^{III} et β_6^{II} .

Potentiels de couple à 300 K : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ noté E° $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ noté E°_{FeCN}



Question 19 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant la relation à une température T entre le potentiel standard du couple ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) noté E° et le potentiel standard du couple redox ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) noté E°_{FeCN} ?

A) $\Delta_r G^\circ(a) = \Delta_r G^\circ(b) + \Delta_r G^\circ(c) + \Delta_r G^\circ(d)$

B) $F.E^\circ_{\text{FeCN}} = F.E^\circ + RT.\ln\left(\frac{\beta_6^{\text{III}}}{\beta_6^{\text{II}}}\right)$

C) $F.E^\circ_{\text{FeCN}} = F.E^\circ + RT.\ln\left(\frac{\beta_6^{\text{II}}}{\beta_6^{\text{III}}}\right)$

D) $E^\circ_{\text{FeCN}} = E^\circ + RT.\ln\left(\frac{\beta_6^{\text{III}}}{\beta_6^{\text{II}}}\right)$

E) $F.E^\circ_{\text{FeCN}} = F.E^\circ + RT.\ln(\beta_6^{\text{II}} \times \beta_6^{\text{III}})$

Question 20 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant la réaction (1), sa force électromotrice standard E°_1 , sa force électromotrice standard à pH fixé $E^\circ_{1,\text{pH}}$ et le potentiel standard du couple $\text{Asc}/\text{H}_2\text{Asc}$ noté E°_{Asc} à 300 K ?



A) $E^\circ_1 = E^\circ_{\text{FeCN}} - E^\circ_{\text{Asc}}$

B) $E^\circ_{1,\text{pH}} = E^\circ_1 + 0,06 \text{ pH}$

C) $E^\circ_{1,\text{pH}} = E^\circ_1 - 0,06 \text{ pH}$

D) $E^\circ_1 = 0,219 \text{ V}$

E) $E^\circ_{\text{Asc}} < E^\circ_{\text{FeCN}}$

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\ln(x) = 2,3 \log(x)$$

$$\text{à } T = 300 \text{ K} : RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$2,3 RT = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$$

■ Exponentielle, Logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10.

X	-2,4	-0,2	0,8	0,9	2	2,6	3
e^x	0,09	0,8	16/7	2,45	7,4	13,5	20,08
$\ln(x)$	/	/	-0,22	-0,10	0,70	1	1,1
$\log(x)$	/	/	-0,10	-0,05	0,30	0,43	0,48
10^x	4×10^{-3}	0,6	6,30	8	100	398	1000

X	5	6,6	25	29,6	10^4	10^{11}
e^x	148,41	735	10^{11}	$7,2 \times 10^{12}$	/	/
$\ln(x)$	1,61	1,9	3,2	3,39	9,2	25,3
$\log(x)$	0,70	0,83	1,40	1,47	4	11
10^x	10^5	$4 \cdot 10^6$	10^{25}	$4,0 \times 10^{29}$	/	/

(Certaines valeurs ont été arrondies afin de simplifier les calculs.)

La numérotation des réactions et des composés est spécifique à chaque partie.

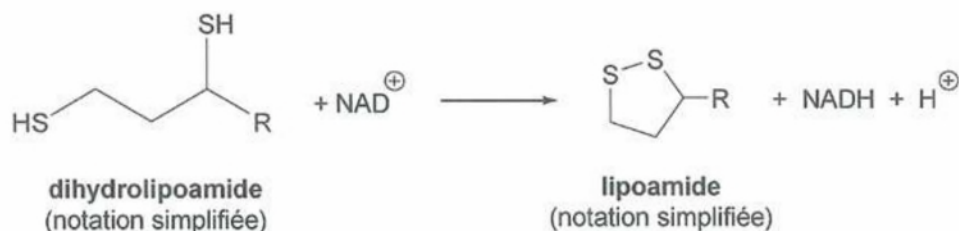
Les « aides au calcul, après arrondis » proposées doivent être utilisées lors du choix des propositions.

La deuxième phase est la régénération du cofacteur lipoamide par réaction entre NAD^+ et le dihydrolipoamide au sein de la *dihydrolipoyldéshydrogénase* selon le bilan ci-après :

Données : Les potentiels standard des deux couples impliqués à 300 K :

$$E^\circ(\text{NAD}^+/\text{NADH}) = E_1^\circ = -320 \text{ mV}$$

$$E^\circ(\text{lipoamide/dihydrolipoamide}) = E_2^\circ = -290 \text{ mV}$$



Question 46 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant le bilan de cette deuxième phase, son enthalpie standard $\Delta_r G^\circ$ et sa constante d'équilibre K à 300K.

- A) La réaction est spontanée dans le sens direct dans les conditions standard.
- B) $\Delta_r G^\circ = -6 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- C) $\Delta_r G^\circ = 3 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- D) $K = 0,1 \pm 0,01$.
- E) $K = 10 \pm 1$

2018

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\ln(x) = 2,3 \log(x)$$

$$\text{à } T = 300 \text{ K : } RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$2,3 RT = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3 RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$$

■ Exponentielle, Logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10.

X	0,05	0,4	0,8	0,9	2,5	2,6	3
e^x	1,05	1,5	16/7	2,45	12,18	13,5	20,08
$\ln(x)$	-3	-0,92	-0,22	-0,10	0,92	1	1,1
$\log(x)$	-1,3	-0,4	-0,10	-0,05	0,40	0,43	0,48
10^x	1,2	2,65	6,30	8	316	398	1000

X	5	6,6	24	29,6	10^7	10^{10}
e^x	148,41	735	$2,65 \times 10^{10}$	$7,2 \times 10^{12}$	/	/
$\ln(x)$	1,61	1,9	3,2	3,39	16,1	23
$\log(x)$	0,70	0,83	1,38	1,47	7	10
10^x	10^5	$4 \cdot 10^6$	10^{24}	$4,0 \times 10^{29}$	/	/

(Certaines valeurs ont été arrondies fin de simplifier les calculs)

La numérotation des réactions et des composés est spécifique à chaque partie.

Les « aides au calcul, après arrondis » proposées doivent être utilisées lors du choix des propositions.

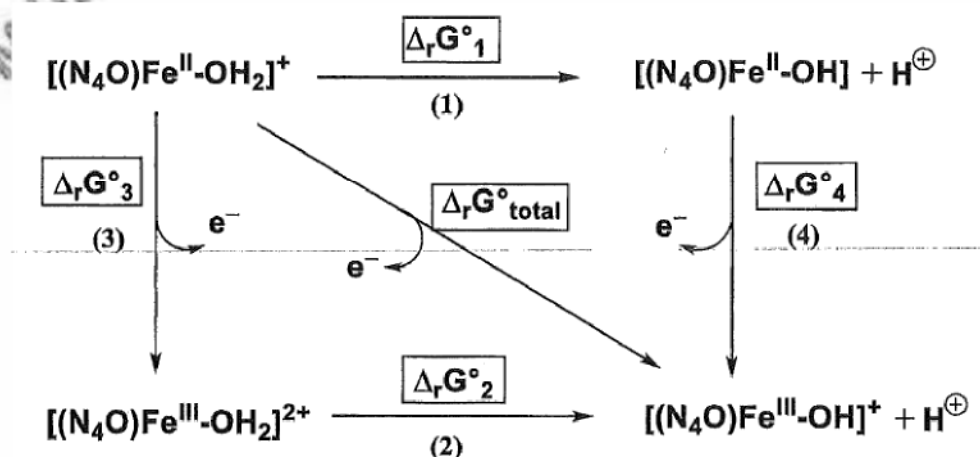
Le complexe $[(N_4O)Fe^{II}-OH_2]^+$ a été transformé en $[(N_4O)Fe^{III}-OH]^+$. L'activation du centre métallique peut se décomposer en deux étapes successives, l'une étant une réaction acido-basique, l'autre une réaction d'oxydo-réduction. Formellement, deux chemins sont possibles pour passer de $[(N_4O)Fe^{II}-OH_2]^+$ à $[(N_4O)Fe^{III}-OH]^+$: L'étape (1) puis l'étape (4) ou l'étape (3) puis l'étape (2). Ces deux possibilités sont indiquées dans le schéma 1 ci-après :

On donne pour les différents complexes les potentiels standards suivants :

$$\begin{aligned} E^\circ(Fe^{III}-OH_2/Fe^{II}-OH_2) &= 0,216 \text{ V} & pK_a(Fe^{II}-OH_2/Fe^{II}-OH) &= 12 \\ E^\circ(Fe^{III}-OH/Fe^{II}-OH) &= -0,240 \text{ V} & pK_a(Fe^{III}-OH_2/Fe^{III}-OH) &= 4,4 \end{aligned}$$

Les valeurs de E° sont données par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Schéma 1 :



Question 5 : Concernant le schéma (1), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

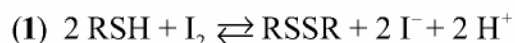
- A) La valeur de $\Delta_r G^\circ_1$ est positive et la valeur de $\Delta_r G^\circ_2$ est négative.
- B) La valeur de $\Delta_r G^\circ_3$ est négative et la valeur de $\Delta_r G^\circ_4$ est positive.
- C) Dans les conditions standard, il est plus facile thermodynamiquement de réduire l'espèce $Fe^{III}-OH$ en $Fe^{II}-OH$, que l'espèce $Fe^{III}-OH_2$ en $Fe^{II}-OH_2$.
- D) $\Delta_r G^\circ_1 + \Delta_r G^\circ_4 = \Delta_r G^\circ_2 + \Delta_r G^\circ_3$
- E) $\Delta_r G^\circ_{total} = 48 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$

On s'intéresse à l'oxydation de **H** en **I** par le diiode. On utilise pour **H** et **I** les notations simplifiées respectives RSH et RSSR.

On précise ci-dessous les potentiels standard à 300 K des couples redox étudiés :

$$\begin{aligned} E^\circ(RSSR/RSH) &= 0,25 \text{ V} \\ E^\circ(I_2/I^-) &= 0,62 \text{ V} \\ E^\circ(IO_3^-/I_2) &= 0,35 \text{ V} \end{aligned}$$

Question 26 : A propos de la réaction d'oxydo-réduction (1) à 300 K entre le composé RSH et I_2 , quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



A) La réaction (1) est thermodynamiquement favorisée dans le sens direct par une diminution de pH.

B) La force électromotrice standard de la pile associée à cette réaction est :
 $E^\circ_{\text{pH}} = 0,37$.

C) Lorsque $[\text{RSSR}]_0 = [\text{RSH}]_0 = [I_2]_0 = [I^-]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH fixé, I_2 est un meilleur oxydant que RSSR quel que soit le pH de la solution aqueuse.

D) La force électromotrice de la pile associée à cette réaction est :

$$E = 0,37 + 0,03 \log \frac{[\text{RSSR}][I^-]^2}{[I_2][\text{RSH}]^2}$$

E) La force électromotrice de la pile associée à cette réaction est :

$$E = 0,37 - 0,06 \log \frac{[\text{RSSR}][H^+]^2[I^-]^2}{[I_2][\text{RSH}]^2}$$

Question 27 : A propos de la constante d'équilibre K et de la constante d'équilibre à pH fixé $K'_{\text{pH}=4}$ de la réaction d'oxydo-réduction (1) entre le composé RSH et I_2 réalisée en solution tampon à pH = 4, à 300 K, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

A) $K > 10^{15}$

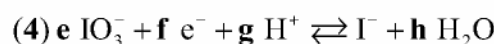
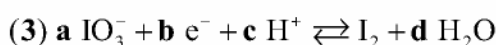
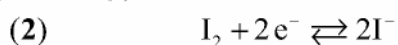
B) $K'_{\text{pH}=4} = 10^{-4} \times K$

C) $K'_{\text{pH}=4} > 10^{17}$

D) $10^{11} < K < 10^{15}$

E) La valeur de K dépend du pH de la solution tampon.

Question 30 : A propos des équations des couples redox I_2/I^- , IO_3^-/I_2 et IO_3^-/I^- , quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



A) $a = 2$, $b = 12$, $c = 12$ et $d = 6$

B) $e = 1$, $f = 6$, $g = 6$ et $h = 3$

C) $e = 1$, $f = 4$, $g = 4$ et $h = 2$

D) L'équation de couple (4) peut s'écrire comme une combinaison linéaire des équations de couple (2) et (3) selon la formule : (2) + (3) = (4).

E) L'équation de couple (4) peut s'écrire comme une combinaison linéaire des équations de couple (2) et (3) selon la formule : (2) + (3) = $2 \times$ (4).

Question 31 : A propos du potentiel standard du couple IO_3^-/I^- , quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) $E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) + E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-)$
- B) $2E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) + E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-)$
- C) $6E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = 5E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) + E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-)$
- D) $3E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = 5E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) + E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-)$
- E) $3E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = 5E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) - E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-)$

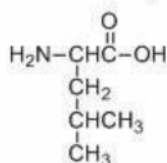
2016

Aides et formules

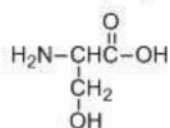
Formules et pKa des acides aminés :

Acide Aminé	Leu	Ser	Arg	Lys
pKa ($\text{CO}_2\text{H}/\text{CO}_2^-$)	2,3	2,2	1,8	2,1
pKa ($\text{NH}_3^+/\text{NH}_2$)	9,7	9,2	9,0	9,1
pKa (chaîne latérale)	/	14,0	12,5	10,5

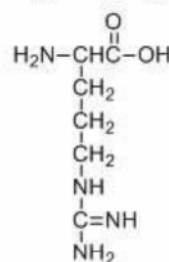
Leucine (Leu)



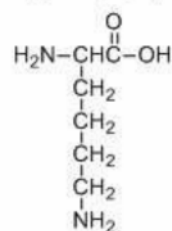
Serine (Ser)



Arginine (Arg)

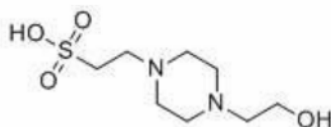


Lysine (Lys)



Constante diélectrique ϵ : H_2O (80)

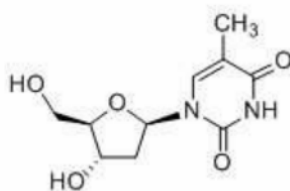
Formules de quelques composés mentionnés dans l'énoncé :



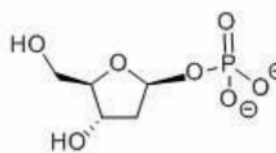
HEPES



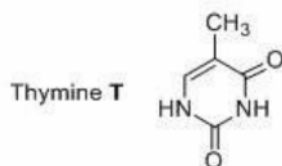
Hydrogénophosphate Pi



Thymidine **dT**



2-désoxy- α -D-ribose-1-phosphate **dRP**



Thymine **T**

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\ln(X) = 2,3 \log(X)$$

$$\text{à } T = 300 \text{ K : } RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad 2,3RT = 6,60 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V}$$

■ Exponentielle, Logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10.

X	-1,6	-0,6	-0,8	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$12 \cdot 10^{-5}$	0,025	0,25	1/3
e^x	0,2	0,55	7/16	1	1	1,02	1,28	1,40
$\ln(x)$	/	/	/	-11	-9	-3,70	-1,39	-1,10
$\log(x)$	/	/	/	-4,8	-3,9	-1,60	-0,60	-0,5
10^x	0,025	0,25	0,16	1	1	1,06	1,78	2,15

	0,4	0,6	0,8	2,5	6,95	200	62000
e^x	1,49	1,82	16/7	12,18	1043	$7,2 \cdot 10^{36}$	/
$\ln(x)$	-0,92	-0,51	-0,22	0,92	1,94	5,30	11
$\log(x)$	-0,40	-0,22	-0,10	0,40	0,84	2,30	4,80
10^x	2,50	4	6,30	316	$8,6 \cdot 10^6$	10^{200}	/

(Certaines valeurs ont été arrondies afin de simplifier les calculs.)

La numérotation des réactions et des composés est spécifique à chaque partie.

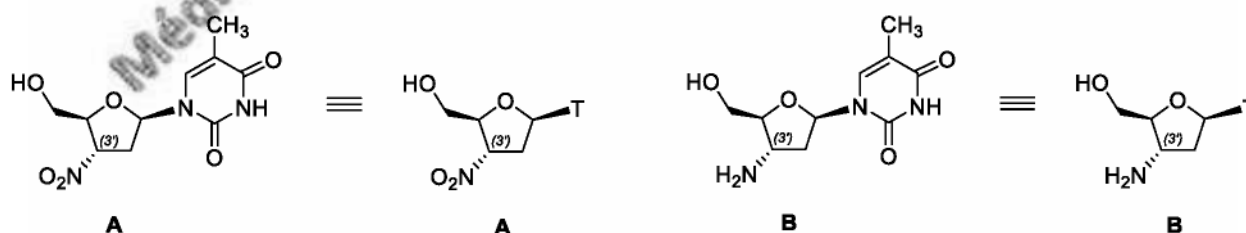
Les aides au calcul, après arrondis » proposées doivent être utilisées lors du choix des propositions.

IV/ ANALOGUES DE THYMIDINE UTILISÉS PAR LA THYMIDINE PHOSPHORYLASE (TP)

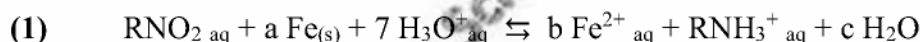
Synthèse d'analogues de thymidines

La thymidine phosphorylase (TP) reconnaît comme substrat la thymidine **dT** avec une sélectivité élevée. Le remplacement de l'hydroxyle en position (3') de la thymidine **dT** influence nettement l'activité catalytique de TP. Pour le vérifier, la synthèse de différents analogues de la thymidine **dT** a été effectuée.

IV A/ Synthèse d'un analogue **B** comportant une fonction amine en position (3') :



Le composé **A**, noté plus simplement RNO_2 , réagit de manière totale en milieu acide aqueux avec de la **limaille de fer (solide)** pour conduire aux ions RNH_3^+ et aux ions ferreux Fe^{2+} selon le bilan (1) :



(Les valeurs des coefficients stœchiométriques a , b et c ne sont pas explicitées)

Le potentiel standard du couple Fe^{2+}/Fe vaut -440 mV .

On effectue la réaction (1) à 300 K à partir de 10^{-4} mol de RNO_2 , $0,03 \text{ mol}$ de limaille de fer (solide) dans 1 L d'une solution aqueuse de pH fixé à 0 . La réaction est totale.

Question 18 : A propos de la réaction (1), des couples impliqués et de son état final quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) La réaction étant totale, $E^\circ (\text{RNO}_{2\text{aq}}/\text{RNH}_3^+_{\text{aq}}) > E^\circ (\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}/\text{Fe}_{(\text{s})})$
- B) $a = b = c = 2$
- C) En fin de réaction, il y a 10^{-4} mol d'ion RNH_3^+ et $\frac{10^{-4}}{3} \text{ mol}$ d'ion Fe^{2+} .
- D) En fin de réaction, $E (\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}/\text{Fe}_{(\text{s})}) < -0,5 \text{ V}$.
- E) Si on effectue la réaction avec une quantité initiale de fer multipliée par 10 (les autres quantités ne changeant pas), alors le potentiel à l'équilibre du couple du fer n'a plus la même valeur par rapport à celui correspondant aux conditions décrites.

UE1 (Chimie – Biochimie)

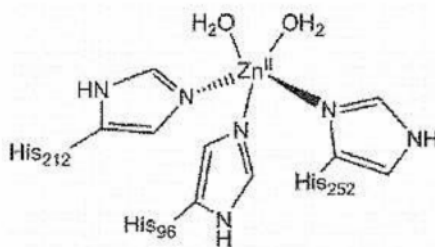
V/ ETUDE D'UNE ALDOLASE DE TYPE II

Les aldolases de classe II renferment un cation Zn^{2+} dans leur site actif. L'une d'entre elles, **FBPAII**, isolée de *Mycobacterium tuberculosis* est une cible thérapeutique potentielle puisque son bon fonctionnement est indispensable pour la survie de la mycobactérie.

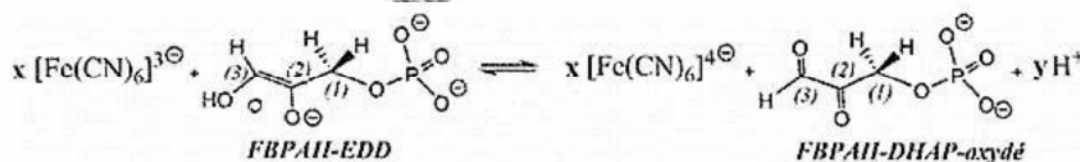
Données :

Z(Zn) et Z(Fe) : voir tableau périodique.

En l'absence de substrat ou d'inhibiteur de l'enzyme **FBPAII**, l'ion Zn^{2+} dans le site actif est coordonné par trois résidus histidine et deux molécules d'eau comme montré ci-après :



Dans le complexe **FBPAII-EDD**, **EDD** peut être oxydé par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, comme montré ci-après (pour simplifier, l'ion Zn^{2+} n'est pas représenté) :



La réaction est suivie en mesurant la disparition du complexe coloré $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Question 26 : Quelle est la (ou quelles sont les) proposition(s) exacte(s) ?

- ~~A) L'état d'oxydation du centre métallique dans le complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ est -III.~~
- ~~B) La configuration électronique de l'ion fer dans le complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ est $[\text{Ar}]3d^6$ à l'état fondamental.~~
- C) L'oxydation de **FBPAII-EDD** en **FBPAII-DHAP-oxydé** implique le transfert de deux électrons.
- D) $x = 2$ et $y = 2$
- E) $x = 2$ et $y = 1$

UE3 (Transfert de protons et d'électrons)

■ Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\begin{aligned} \text{à } T = 300 \text{ K : } RT &= 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1} & \frac{2,3 RT}{F} &= 0,06 \text{ V} & F &= 100\,000 \text{ C.mol}^{-1} \\ \log 2 &= 0,30 & \log 3 &= 0,48 & \log 6 &= 0,78 & \log 8 &= 0,90 & \log 9 &= 0,95 \end{aligned}$$

II/ Etude redox de la réaction (1)

La réaction (1) en présence de *Desulfatobacterium autotrophicum* correspond à la réduction des ions sulfate SO_4^{2-} en ions HS^- par les ions CH_3CO_2^- qui s'oxydent en ion HCO_3^- selon le bilan :



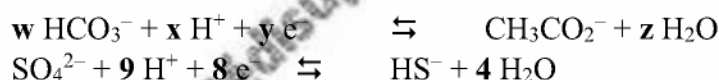
On précise ci-dessous les potentiels standard à 300 K des couples redox étudiés :

$$E^\circ (\text{HCO}_3^- / \text{CH}_3\text{CO}_2^-) = -0,26 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{SO}_4^{2-} / \text{HS}^-) = -0,29 \text{ V}$$

Question 39 :

A propos des couples redox $\text{HCO}_3^- / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ et $\text{SO}_4^{2-} / \text{HS}^-$, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



~~A) La différence, en valeur absolue entre le degré d'oxydation de l'atome de soufre dans SO_4^{2-} et celui dans HS^- vaut 9.~~

~~B) $y = 2z = 4w$~~

~~C) $y = 2z = 5w$~~

~~D) La variation du potentiel standard E°_{pH} par unité de pH des deux couples est identique.~~

~~E) $E^\circ_{\text{pH}=8}(\text{HCO}_3^- / \text{CH}_3\text{CO}_2^-) = E^\circ(\text{HCO}_3^- / \text{CH}_3\text{CO}_2^-) - 0,54 \text{ V } (\pm 0,01)$~~

Question 40 :

A propos de la réaction (1) envisagée à partir des conditions standard, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

~~A) La réaction (1) est spontanée dans le sens direct.~~

~~B) La force électromotrice de la réaction (1) vaut $-0,03 \text{ V}$.~~

~~C) La constante d'équilibre pour la réaction (1) K vaut 10^4 .~~

~~D) La constante d'équilibre biologique pour la réaction (1) K' vaut 10^{-4} .~~

~~E) $K'_{\text{pH}=8} = 10 \times K^2$~~

Question 41 :

A propos de la réaction (1) effectuée dans les conditions initiales $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_0 = [\text{SO}_4^{2-}]_0 = [\text{HS}^-]_0 = [\text{HCO}_3^-]_0 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Dans ces conditions, la réaction (1) est spontanée dans le sens direct.
- B) Dans ces conditions, la force électromotrice initiale de la réaction (1) est positive.
- C) Dans ces conditions, la force électromotrice initiale est inférieure à 0,04 V ($\pm 0,01$).
- D) A l'équilibre, la force électromotrice de la réaction (1) est nulle.
- E) A l'équilibre, la force électromotrice de la réaction (1) est égale à la force électromotrice standard.

2014

UE3 (Transfert de protons et d'électrons)

■ Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

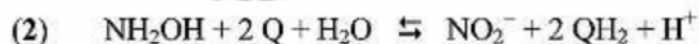
$$\begin{aligned} \text{à } T = 300 \text{ K : } RT &= 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1} & \frac{2,3 RT}{F} &= 0,06 \text{ V} & F &= 100\,000 \text{ C.mol}^{-1} \\ \log 2 &= 0,30 & \log 2,3 &= 0,36 & \log 4 &= 0,60 & \log 8 &= 0,90 & \log 9 &= 0,95 \end{aligned}$$

Les bactéries *Nitrosomonas* interviennent dans le cycle de l'azote en oxydant les ions ammonium NH_4^+ en ion nitrite NO_2^- par action du dioxygène. Cette transformation fait également intervenir un co-facteur redox ubiquinone noté Q selon l'équation (1) :



II/ Etude rédox de la réaction d'oxydation de l'hydroxylamine en ion nitrite

La réaction (1) pour *Nitrosomonas* fait intervenir deux étapes successives. Dans un premier temps, les ions NH_4^+ sont oxydés en hydroxylamine NH_2OH . Dans un deuxième temps, NH_2OH est oxydé en nitrite NO_2^- par deux équivalents d'ubiquinone Q [réaction (2)].



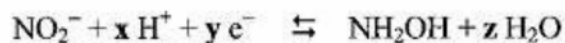
On précise ci-dessous les potentiels standard à 300 K des couples rédox étudiés :

$$E^\circ = (\text{Q}/\text{QH}_2) = 0,04 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{NO}_2^-/\text{NH}_2\text{OH}) = 0,07 \text{ V}$$

Question 4 :

A propos de l'équation du couple $\text{NO}_2^-/\text{NH}_2\text{OH}$, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



A) $x = y = 5$

B) $x = 1$ et $y = 4$

C) $z = 1$

D) Le potentiel standard du couple $(\text{NO}_2^-/\text{NH}_2\text{OH})$ est égal à son potentiel standard biologique.

E) La différence, en valeur absolue, entre le degré d'oxydation de l'atome d'azote dans NO_2^- et celui dans NH_2OH vaut 5.

Question 5 :

A propos de l'équation d'oxydation de NH_2OH par Q [réaction(2)], quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

A) Dans les conditions standard, la réaction (2) est spontanée dans le sens direct.

B) La réaction (2) est favorisée par une diminution de pH.

C) Dans les conditions standard, la force électromotrice de la réaction (2) est :

$$E_2^\circ = 2E^\circ(\text{Q}/\text{QH}_2) - E^\circ(\text{NO}_2^-/\text{NH}_2\text{OH})$$

~~D) A pH = 7, la force électromotrice (en V) de la réaction (2) est :~~

$$\text{E}_2 = -0,03 - 0,015 \log \frac{[\text{NO}_2^-][\text{QH}_2]^2}{[\text{NH}_2\text{OH}][\text{Q}]^2}$$

~~E) A pH = 7 et $[\text{NO}_2^-]_0 = [\text{NH}_2\text{OH}]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, la réaction (2) est spontanée si~~

$$[\text{Q}]_0 > 10 \times [\text{QH}_2]_0$$

UE3 :

■ Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$A T = 300 \text{ K} : RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3 RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$10^{-1,4} = 0,04 \text{ et } 10^{-0,7} = 0,2 \quad \exp 3 = 20 \quad \exp 4 = 55 \quad \exp 5 = 158 \quad \exp 6 = 403$$

La cystéine (notée Cys), comportant une fonction thiol (CysSH) sur la chaîne latérale, est un acide aminé naturel présent dans un grand nombre de protéines. La sélénocystéine (notée Sec), acide aminé beaucoup plus rare, possède une fonction sélénol (SecSeH). On se propose de comparer les propriétés acido-basiques des deux acides aminés et les propriétés redox des chaînes latérales des deux acides aminés au sein d'une chaîne peptidique.

II/ Propriétés redox des chaînes latérales de la cystéine et de la sélénocystéine au sein de chaînes protéiques

En milieu biologique, à pH = 7, les chaînes latérales de la cystéine et de la sélénocystéine peuvent s'oxyder en dimères notés respectivement CysS-SCys et SecSe-SeSec.

On précise les notations concernant les couples redox impliquant les chaînes latérales des deux acides aminés :

- **Couple 1** : CysS-SCys/CysSH de potentiel standard E_1°
- **Couple 2** : SecSe-SeSec/SecSe⁻ de potentiel standard E_2° .
- **Couple 3** : CysSO₃⁻/CysS-SCys de potentiel standard E_3°
- **Couple 4** : CysSO₃⁻/CysSH de potentiel standard E_4°

Les potentiels standard à 300 K sont indiqués ci-dessous :

- pour CysS-SCys/ CysSH, $E_1^\circ = - 0,23 \text{ V}$
- pour SecSe-SeSec/ SecSe⁻, $E_2^\circ = - 0,38 \text{ V}$
- pour NAD⁺/NADH, $E^\circ_{\text{NAD}^+/\text{NADH}} = - 0,32 \text{ V}$

Question 52.

Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) concernant la réaction spontanée entre le couple 1 et le couple NAD⁺/NADH ou le couple 2 et NAD⁺/NADH :

- A) Les équations des couples redox 1 et 2 mettent en jeu le transfert de 2 e⁻ et de 2 H⁺.
- B) Dans les conditions standard, NAD⁺ oxyde spontanément CysSH et SecSe⁻.
- C) Dans les conditions standard, la réaction spontanée entre NAD⁺/NADH et CysS-SCys/CysSH et celle entre NAD⁺/NADH et SecSe-SeSec/ SecSe⁻ consomme le même nombre de H⁺.
- D) La constante d'équilibre K de la réaction spontanée entre NAD⁺/NADH et SecSe-SeSec/ SecSe⁻ est supérieure à 150.
- E) Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

Dans des conditions plus oxydantes en milieu acide, il est possible d'oxyder la chaîne latérale d'une cystéine (CysSH) ou directement un pont disulfure (CysS-SCys) en CysSO₃⁻.

En milieu acide, les seuls couples à considérer sont :

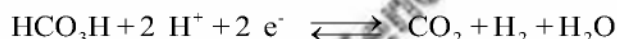
- **Couple 1** : CysS-SCys/CysSH de potentiel standard E_1°
- **Couple 3** : CysSO₃⁻/ CysS-SCys de potentiel standard E_3°
- **Couple 4** : CysSO₃⁻/CysSH de potentiel standard E_4°

Question 53.

Cochez la(les) proposition(s) correcte(s) concernant la relation existant entre les potentiels standard E_1° , E_3° et E_4° :

- A) $5E_3^\circ = 6E_4^\circ - E_1^\circ$
- B) $2E_3^\circ = E_4^\circ + E_1^\circ$
- C) $E_3^\circ = 2E_4^\circ - E_1^\circ$
- D) $5E_3^\circ = 3E_4^\circ + E_1^\circ$
- E) Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

En milieu acide, l'acide performique HCO₃H peut oxyder quantitativement les ponts disulfure CysS-SCys en CysSO₃⁻. L'équation du couple redox de HCO₃H est :



L'insuline présente trois ponts disulfure. On traite 10 mL d'une solution aqueuse d'insuline à la concentration de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution aqueuse d'acide performique HCO₃H à la concentration de $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Question 54.

Cochez la(les) proposition(s) correcte(s) :

- A) La réaction d'oxydation des ponts disulfure par HCO₃H en CysSO₃⁻ est favorisée par une diminution de pH.
- B) Il suffit d'utiliser 15 mL de solution aqueuse d'acide performique pour oxyder tous les ponts disulfure de la solution aqueuse d'insuline.
- C) Il suffit d'utiliser 25 mL de solution aqueuse d'acide performique pour oxyder tous les ponts disulfure de la solution aqueuse d'insuline.
- D) Il suffit d'utiliser 75 mL de solution aqueuse d'acide performique pour oxyder tous les ponts disulfure de la solution aqueuse d'insuline.
- E) Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

UE3 (Transfert de protons et d'électrons)

■ Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

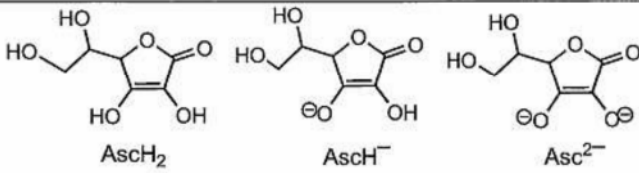
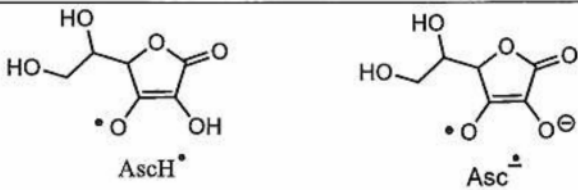
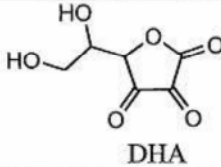
A T = 300 K : $RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\frac{2,3 RT}{F} = 0,06 \text{ V}$ $F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$

1

$10^{0,3} = 2$ $10^{-0,5} = 0,3$ $10^{-0,1} = 0,8$ $\sqrt{2} = 1,41$

La vitamine C ou acide ascorbique présente des propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices.

Les espèces oxydo-réductrices, mises en jeu dans cet exercice, sont représentées ci-dessous. Sont également indiquées les valeurs de pKa (à 300 K) impliquant chacune des espèces redox :

Couples de l'acide ascorbique : $pK_{a1} (\text{AscH}_2/\text{AscH}^-) = 4,1$ $pK_{a2} (\text{AscH}^-/\text{Asc}^{2-}) = 11,8$	 AscH_2 AscH^- Asc^{2-}
Couple du radical ascorbyle $pK_a (\text{AscH}^\bullet/\text{Asc}^{\bullet-}) = -0,9$	 $\text{AscH}^\bullet$ $\text{Asc}^{\bullet-}$
Déshydroascorbate	 DHA

II/ Propriétés redox.

Deux couples redox sont mis en jeu lors des équilibres d'oxydoréduction :

- Couple (1) : au pH considéré, on notera Ox1 la forme oxydée majoritaire et Red1 la forme réduite majoritaire du couple radical ascorbyle / acide ascorbique, qui s'écrit $\text{Asc}^\bullet/\text{AscH}_2$ à pH 0.
- Couple (2) : au pH considéré, on notera Ox2 la forme oxydée majoritaire et Red2 la forme réduite majoritaire du couple déshydroascorbate/radical ascorbyle, qui s'écrit $\text{DHA}/\text{Asc}^\bullet$ à pH 0.

Question 49.

Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) :

- A) Si $0 < \text{pH} < 3,1$: l'équation du couple redox (1) met en jeu le transfert de 1 e^- et de 2 H^+ .
- B) Si $0 < \text{pH} < 3,1$: l'équation du couple redox (2) met en jeu le transfert de 1 e^- et de 1 H^+ .
- C) Si $0 < \text{pH} < 3,1$: l'équation du couple redox (1) met en jeu le transfert de 2 e^- et de 2 H^+ .
- D) Si $0 < \text{pH} < 3,1$: l'équation du couple redox (2) met en jeu un transfert de 1 e^- .
- E) A pH 7, les équations des deux couples (1) et (2) mettent en jeu les transferts de 1 e^- et de 1 H^+ .

UE3 (Transfert de protons et d'électrons)

■ *Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :*

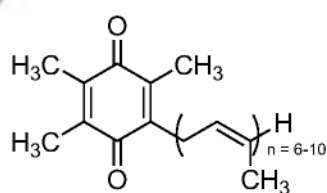
$$A \ T = 300 \text{ K} : RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\frac{2,3 \ RT}{F} = 0,06 \text{ V}$$

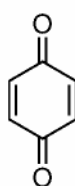
$$F = 100 \ 000 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$10^{-0,3} = 0,5 \text{ et } 10^{-0,5} = 0,3.$$

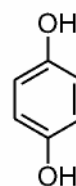
Les Ubiquinones (co-enzymes Q) sont des éléments clés de la chaîne mitochondriale intervenant dans le transfert de protons et d'électrons :



Co-enzymes Q



Q (quinone)



QH₂ (hydroxyquinone)

Dans le but d'étudier les réactions d'oxydo-réduction avec les ions cuivriques, on utilise la quinone Q et sa forme réduite hydroquinone QH₂ comme modèle de co-enzyme Q.

Données thermodynamiques à 300 K :

Le potentiel standard du couple Q/QH₂ est $E^\circ_{Q/QH_2} = 0,7 \text{ V}$

Le potentiel standard du couple Cu²⁺/Cu est $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 \text{ V}$

$pK_{a1}(QH_2/QH^-) = 10$ et $pK_{a2}(QH^-/Q^{2-}) = 12$

$pK_{a1}(H_2CO_3/HCO_3^-) = 3,8$ et $pK_{a2}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$

Etudes des équations redox des couples quinone/hydroquinone mis en jeu en fonction du pH.

Question 46.

Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) concernant le nombre de protons et d'électrons échangés en fonction du pH :

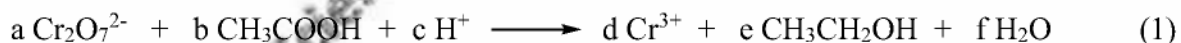
- A : A pH < 10, l'équation du couple redox met en jeu les échanges de 2H⁺ et 2e⁻.
- B : Si 10 < pH < 12, l'équation du couple redox met en jeu les échanges de 1H⁺ et 2e⁻.
- C : A pH > 12, l'équation du couple redox met en jeu les échanges de 2H⁺ et 2e⁻.
- D : A pH = 7, l'équation du couple redox met en jeu les échanges de 1H⁺ et 2e⁻.
- E : Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS																								
PÉRIODE	1		2		3-10										11-18		19-36		37-54		55-86			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20				
1	H	He																	He					
2	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
6	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
7	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uun	Uun	Uuq											
Lanthanides																								
6	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu									
Actinides																								
7	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr									

Question n°8 On considère la réaction d'oxydation de l'éthanol en acide acétique (CH_3COOH).

On donne les potentiels redox par rapport à l'électrode à hydrogène :

$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = +1,33 \text{ V}$ et $E(\text{acide acétique}/\text{éthanol}) = +0,209 \text{ V}$

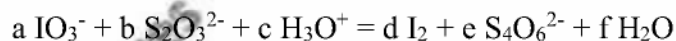


Indiquer la ou les proposition(s) correcte(s).

- A. L'équation bilan de l'oxydation de l'éthanol est l'équation (4).
- B. L'équation bilan de l'oxydation de l'éthanol est l'équation (2).
- C. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est un oxydant.
- D. L'équation bilan de l'oxydation de l'éthanol est l'équation (3).
- E. L'équation bilan de l'oxydation de l'éthanol est l'équation (1).

Question n° 10

On considère l'équilibre ci-dessous :



Indiquer la proposition correcte en utilisant comme coefficients stœchiométriques des nombres entiers les plus petits possibles :

- A. $a=1$ $f=1$
- B. $a=3$ $f=2$
- C. $a=2$ $f=18$
- D. $a=4$ $f=9$
- E. $a=5$ $f=12$

Question n° 11

Toujours à propos de la réaction précédente, indiquer la(ou les) proposition(s) correcte(s) :

- A. IO_3^- est un réducteur dans cette réaction.
- B. Le nombre d'oxydation pour un atome d'iode varie de 5 unités dans la réaction.
- C. Le nombre d'oxydation pour un atome de soufre varie de 1 unité dans la réaction.
- D. $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ est un oxydant dans cette réaction.
- E. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est un meilleur réducteur que I_2 .

Données : Potentiels standards $E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1,19 \text{ V}$; $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$