

UE1 - Chimie

Annales Classées

Échanges d'énergie et équilibres

SUJET

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	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

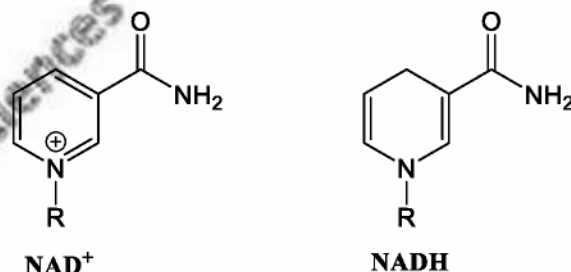
(Certaines valeurs ont été arrondies afin de simplifier les calculs)

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

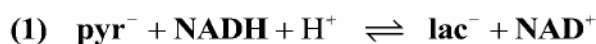
Les « aides au calcul, après arrondis » proposées doivent être utilisées lors du choix des propositions.

IV/ EQUILIBRE ACIDO-BASIQUE, THERMODYNAMIQUE ET OXYDO-REDUCTION

Question 21 : En milieu biologique, la transformation de **pyr⁻** en **lac⁻** correspond à une réaction d'oxydo-réduction faisant intervenir le couple redox **NAD⁺/NADH**. (Le groupement R n'est pas précisé et ne joue aucun rôle dans cette réaction).



Dans un litre de solution aqueuse initialement à pH = 7, **pyr⁻** (2×10^{-2} mol) réagit avec **NADH** (1 mol) selon la réaction **(1)** écrite ci-dessous. La réaction est considérée comme totalement déplacée vers la formation de **lac⁻** et **NAD⁺**.



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

- A. La concentration en H^+ reste inchangée au cours de la réaction.
- B. En fin de réaction la valeur de pH de la solution est supérieure à 7.
- C. En fin de réaction $[\text{NAD}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- D. En fin de réaction $[\text{NAD}^+] = [\text{NADH}]$.
- E. En fin de réaction $[\text{NAD}^+] = [\text{H}^+]$.

2022

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	4	2	0,05
e^x	55	7,4	1,1
$\ln(x)$	1,4	0,7	-3
$\log(x)$	0,6	0,3	-1,3

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

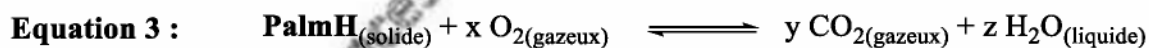
La numérotation des composés est spécifique à chaque partie.

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

Question 18 : L'acide palmitique **PalmH** ($C_{16}H_{32}O_2$) est un « combustible » cellulaire important dont l'enthalpie standard et l'enthalpie libre standard de combustion ont été déterminées à 300 K :

$$\Delta_{\text{comb}}H^\circ(\text{PalmH}_{\text{solide}}) = -10\,000 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta_{\text{comb}}G^\circ(\text{PalmH}_{\text{solide}}) = -9\,700 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'équation bilan de la combustion d'une mole de **PalmH** solide est la suivante (équation 3) :



Concernant la combustion de l'acide palmitique **PalmH**, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Dans le sens direct de l'équation 3, 24 moles de dioxygène sont consommées.
- B. $x = y$
- C. $y = z$
- D. $\Delta_{\text{comb}}S^\circ(\text{PalmH}_{\text{solide}}) = -1000 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
- E. Le signe de $\Delta_{\text{comb}}S^\circ(\text{PalmH}_{\text{solide}})$ est en accord avec une augmentation du nombre de moles d'espèces gazeuses lors de la réaction de combustion de l'acide palmitique.

Question 19 : Concernant l'équation 3 dans les conditions standard, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. L'équilibre de l'équation 3 est très peu déplacé vers la droite.
- B. Sans aucun calcul on peut déduire des données que $K_{(3)} > 10$.
- C. Le signe de $\Delta_{\text{comb}}G^\circ(\text{PalmH}_{\text{solide}})$ est négatif, donc l'équation 3 est endothermique dans le sens direct.
- D. En refroidissant la réaction de combustion de **PalmH** (équation 3) la valeur de $K_{(3)}$ diminue.
- E. K dépend uniquement de la température.

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 et logarithme décimal.

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

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

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

I/ QUESTIONS DE THERMODYNAMIQUE, CINÉTIQUE ET OXYDO-REDUCTION

Partie I.1.

Question 1 : On considère, lors de la glycolyse, la réaction de phosphorylation de **F6P** en présence d'**ATP** pour former **FDP**, réaction que l'on notera par la suite réaction (3) et dont l'enthalpie libre est $\Delta_r G_{(3)} = -23 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

A pH = 7 la réaction (3) résulte d'un couplage thermodynamique des réactions (1) et (2) montrées ci-dessous :



Les concentrations des différents métabolites à l'état stationnaire à pH = 7, sont les suivantes :

$[\text{F6P}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{FDP}] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{ATP}] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{ADP}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{P}_i] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Concernant la transformation de F6P en présence de l'ATP, réaction (3), dans les conditions décrites ci-dessus, laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

A. Dans les conditions décrites ci-dessus $\Delta_r G_{(2)} < \Delta_r G^\circ_{(2)}$.

B. Le bilan global de la réaction (3) est : $\text{F6P} + \text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FDP} + \text{ADP}$.

C. Le bilan global de la réaction (3) est : $\text{F6P} + \text{ATP} \rightleftharpoons \text{FDP} + \text{ADP}$.

D. $\Delta_r G_{(3)} = \Delta_r G_{(1)} - \Delta_r G_{(2)}$

E. $\Delta_r G_{(1)}$ est en valeur absolue égale à $|30 \pm 2| \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Question 2 : Concernant l'état stationnaire de non-équilibre de la réaction (3) de la question précédente, laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

A. L'état stationnaire de non-équilibre est défini pour un système fermé.

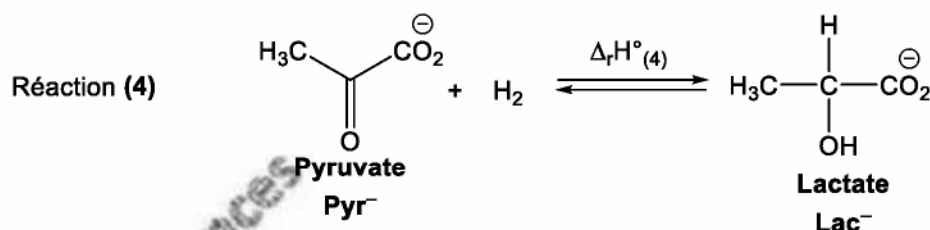
B. Les concentrations à l'état stationnaire de non-équilibre déterminent la constante d'équilibre K.

C. Les concentrations à l'état stationnaire de non-équilibre déterminent le quotient Γ .

D. $\Delta_r G_{(3)}$ et $\Delta_r G^\circ_{(3)}$ sont deux constantes.

E. Γ est constant.

Question 3 : Lors de la dernière étape de la glycolyse le pyruvate (**Pyr⁻**) est transformé en lactate (**Lac⁻**) en présence de dihydrogène (H₂) selon la réaction (4), représentée ci-dessous :



On donne les variations d'enthalpie standard de liaison : $\Delta_l H^\circ$ en kJ.mol⁻¹

O-H = -460 C-H = -435

C-C = -350 C-O = -350

C=O = -720 H-H = -435

Concernant la réaction (4), laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

Pour cette question on considère que les enthalpies standard de changement d'état sont négligeables.

A. $\Delta_r H^\circ_{(4)} = \Delta_l H^\circ_{(\text{C-H})} + \Delta_l H^\circ_{(\text{O-H})} + \Delta_l H^\circ_{(\text{C-O})} - \Delta_l H^\circ_{(\text{C=O})} - \Delta_l H^\circ_{(\text{H-H})}$

B. $\Delta_r H^\circ_{(4)} = \Delta_l H^\circ_{(\text{C=O})} + \Delta_l H^\circ_{(\text{C-H})} - \Delta_l H^\circ_{(\text{O-H})}$

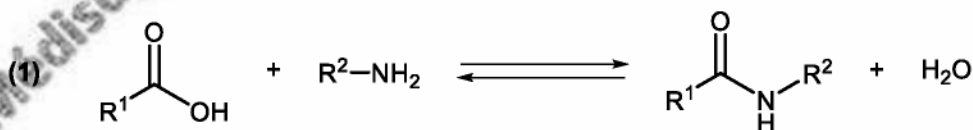
C. Dans les conditions standard la réaction (4) est exothermique.

D. Dans les conditions standard, l'augmentation de la température déplace la réaction (4) dans le sens direct (gauche vers droite).

E. La valeur de $\Delta_r H^\circ_{(4)}$ calculée à partir des enthalpies de liaison est une valeur approximative.

III/ Equilibres acido-basique, thermodynamique et oxydo-réduction

La réaction (1) ci-dessous est étudiée en milieu aqueux dans les conditions standard, à 300 K et à pH = 7. Dans ces conditions, la réaction (1) n'est pas spontanée dans le sens direct (gauche vers droite).



Les pK_a des fonctions acido-basiques sont les suivantes :

pK_a(R¹COOH/R¹COO⁻) = 4 ; pK_a(R²NH₃⁺/R²NH₂) = 10 ;

pK_a(R¹C(O)NHR²/ R¹C(O)N-R²) = 21

Question 16 : Concernant la réaction (1), laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. $0 \leq K_{(1)} \leq 1$
- B. $-1 \leq K_{(1)} \leq 0$
- C. La valeur de K augmente si les concentrations de R¹COOH et R²NH₂ augmentent.
- D. La valeur de K change si la température change.
- E. La réaction (1) n'est pas spontanée, donc elle est nécessairement endothermique.

Question 18 : Concernant la réaction (1), laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. La valeur exacte de la variation de l'enthalpie standard de la réaction (1) Δ_rH°(1) peut être déterminée en utilisant les énergies de liaison.
- B. $\Delta_r H^\circ_{(1)} = -(\Delta_f H^\circ_{(\text{R}^1\text{COOH})} + \Delta_f H^\circ_{(\text{R}^2\text{NH}_2)}) + (\Delta_f H^\circ_{(\text{R}^1\text{C(O)NHR}^2)} + \Delta_f H^\circ_{(\text{H}_2\text{O})})$
- C. Dans l'eau à pH = 7, la valeur de Δ_rH°(H₂O) = 0.
- D. L'entropie absolue S° de ce système est égale à zéro dans les conditions standard à 300 K.
- E. La valeur de la variation de l'entropie standard de la réaction (1) Δ_rS°(1) peut être calculée avec les valeurs de S°.

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

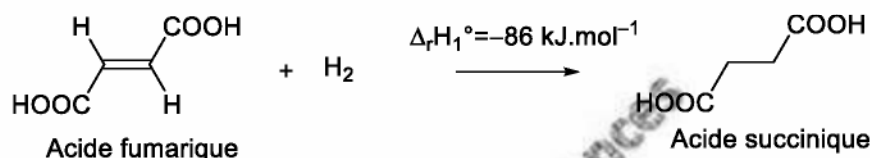
- A. Une réaction est spontanée dans le sens direct si $\Delta_r G$ et la f.e.m. de la pile équivalente E ont des valeurs négatives.
- B. L'équilibre d'une réaction est atteint si $\Delta_r G$ et la f.e.m. de la pile équivalente E sont égales à zéro.
- C. Le changement de la concentration d'un réactif 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.

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

- A. Une cellule vivante est considérée comme un système thermodynamique fermé.
- B. Un système thermodynamique fermé ne permet aucun échange de matière et d'énergie avec le milieu extérieur.
- C. Un système isolé permet des échanges énergétiques avec le milieu extérieur.
- D. L'entropie est une fonction d'état.
- E. Une réaction est endothermique lorsque $\Delta_r H^\circ < 0$.

Question 23 : On s'intéresse à la réduction de l'acide fumarique en acide succinique donnée dans l'équation 6. On précise que l'enthalpie standard de formation de l'acide fumarique est de $\Delta_f H^\circ(\text{ac. fumarique}) = -812 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Equation 6 :



On donne : $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- A. $\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{acide succinique}) + \Delta_f H^\circ(\text{ac. fumarique})$
- B. $\Delta_f H^\circ(\text{acide succinique}) = 898 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- C. L'équation de la réaction de combustion de l'acide succinique peut s'écrire :

$$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + 7/2 \text{ O}_2 \longrightarrow 4 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$$
- D. $\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{acide succinique}) = 4 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_f H^\circ(\text{acide succinique}) - 7/2 \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g}))$
- E. $\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{acide succinique}) = -1534,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

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

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

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

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

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

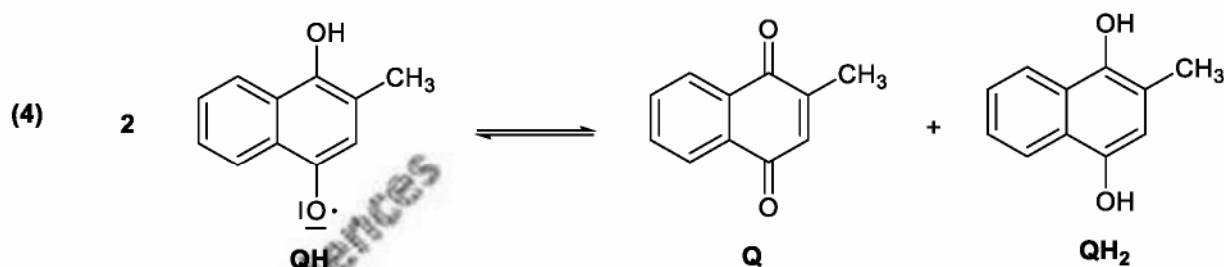
X	12	2	0,5
e^x	1,6 x 10 ⁵	7,4	1,6
Ln(x)	2,5	0,7	-0,7
log(x)	1,08	0,3	-0,3

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

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

Question 17 : Le radical semiquinonique protoné **QH** réagit avec lui-même selon la réaction

(4). La variation d'enthalpie libre standard associée est : $\Delta_r G^\circ_4 = -30 \text{ kJ.mol}^{-1}$



- A. $K_4 = 1,6 \times 10^5$
- B. Si initialement uniquement $[\text{QH}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ est en solution, à l'équilibre les concentrations de **Q** et **QH₂** sont approximativement $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.
- C. Si initialement $[\text{QH}] = [\text{QH}_2] = [\text{Q}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ la réaction se déplace dans le sens droite à gauche (sens indirect).
- D. En augmentant la température l'équilibre se déplace dans le sens endothermique.
- E. La valeur de K change si la concentration d'un composé de la réaction est changée.

ANNALES UNIVERSITE PARIS V

2019

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	7,2×10 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 10 ⁶	10 ²⁵	4,0×10 ²⁹	/	/

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

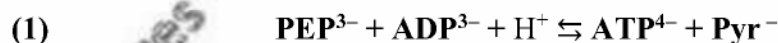
La numérotation des réactions et des composés est spécifique à chaque partie.

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

III/ TRANSFERT DU GROUPEMENT PHOSPHATE

A/ Etude thermodynamique

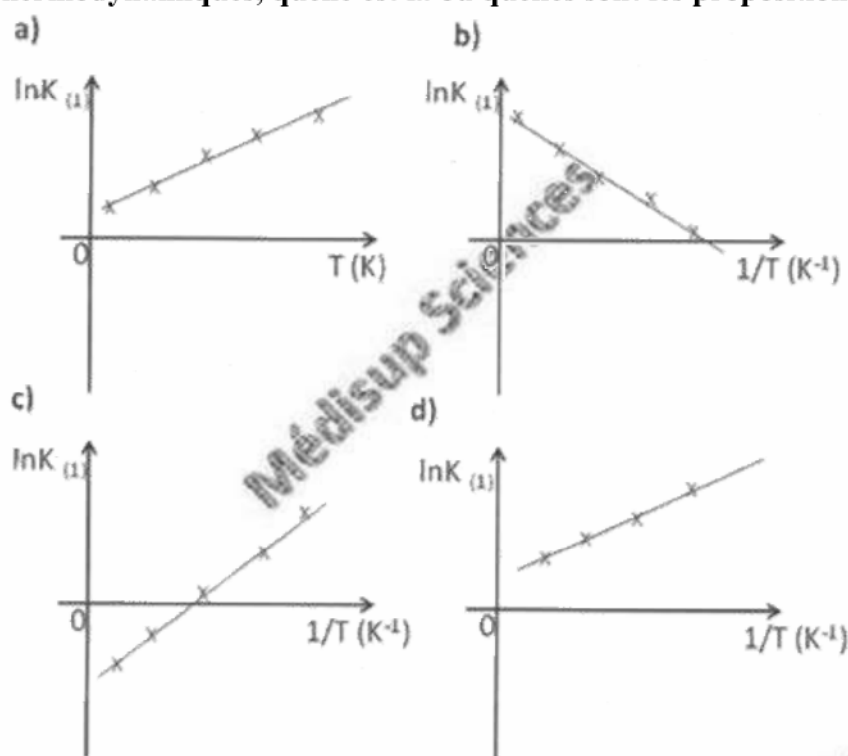
L'enzyme pyruvate kinase catalyse la transphosphorylation entre **PEP** et **ADP** pour conduire à **Pyr** et à **ATP**. Le bilan de la réaction (1) est représenté ci-après :



Les valeurs de $\Delta_r H^\circ_{(1)}$ et $\Delta_r S^\circ_{(1)}$ ont été obtenues en étudiant une régression linéaire reliant la constante d'équilibre, $K_{(1)}$, mesurée à différentes températures et la température.

A 300K, on trouve : $\Delta_r H^\circ_{(1)} = -5,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ_{(1)} = 60 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Question 29 : A propos des régressions linéaires proposées pour la détermination des paramètres thermodynamiques, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



- A) La pente de la droite obtenue par régression linéaire **a** permet d'obtenir la valeur $\Delta_r H^\circ_{(1)}$.
- B) La pente de la droite obtenue par régression linéaire **b** permet d'obtenir la valeur $\Delta_r H^\circ_{(1)}$.
- C) La pente de la droite obtenue par régression linéaire **d** permet d'obtenir la valeur $\Delta_r H^\circ_{(1)}$.
- D) La valeur de $\Delta_r S^\circ_{(1)}$ se déduit de la valeur de l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire **c**.
- E) La valeur de $\Delta_r S^\circ_{(1)}$ se déduit de la valeur de l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire **d**.

Question 30 : A propos de la réaction (1) et de la valeur de l'enthalpie libre standard à 300K, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) $\Delta_r G^\circ_{(1)} = -18,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- B) $\Delta_r G^\circ_{(1)} = -13 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- C) $\Delta_r G^\circ_{(1)} = -23 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- D) $\Delta_r G^\circ_{(1)} = +18 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- E) $\Delta_r G^\circ_{(1)} = -4,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$

La réaction (1) est étudiée à 300 K et pH = 7 fixé constant avec les conditions initiales suivantes :

$$[\text{PEP}^{3-}] = 11 \times 10^{-6} \text{ M} ; [\text{ADP}^{3-}] = 11 \times 10^{-6} \text{ M} ;$$

$$[\text{ATP}^{4-}] = 90 \times 10^{-6} \text{ M} ; [\text{Pyr}^-] = 90 \times 10^{-6} \text{ M}.$$

Dans ces conditions, l'équilibre est atteint après que $10 \times 10^{-6} \text{ M}$ d' ADP^{3-} ont été consommés.

Question 32 : A propos de la réaction (1) étudiée dans ces conditions et de sa constante d'équilibre $K_{(1)}$, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) A l'équilibre, $[\text{ATP}^{4-}]_{\text{eq}} = [\text{Pyr}^-]_{\text{eq}}$
- B) $K_{(1)} \leq 10^4 \pm 15\%$
- C) $K_{(1)} \leq 10^{-3} \pm 15\%$
- D) $K_{(1)} \geq 10^{11} \pm 15\%$.
- E) En partant d'une quantité plus grande en PEP^{3-} et en ADP^{3-} , la constante d'équilibre $K_{(1)}$ aurait une valeur plus petite.

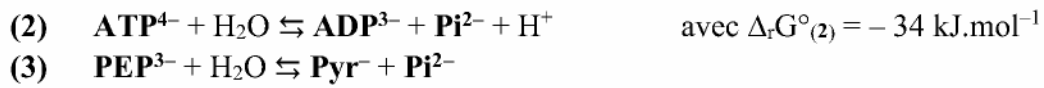
On étudie à présent la réaction (1) à 300 K et à pH = 7 constant avec les conditions initiales suivantes :

$$[\text{PEP}^{3-}] = 10^{-6} \text{ M} ; [\text{ADP}^{3-}] = 10^{-6} \text{ M} ; [\text{Pyr}^-] = 1000 \times 10^{-6} \text{ M}.$$

Question 33 : A propos de la réaction (1) étudiée dans ces conditions et de la concentration initiale en ATP^{4-} , $[\text{ATP}^{4-}]_i$, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Le quotient de réaction vaut $\Gamma = [\text{ATP}^{4-}]_i \times 10^9$
- B) Le quotient de réaction vaut $\Gamma = [\text{ATP}^{4-}]_i \times 10^{16}$
- C) La réaction a lieu dans le sens indirect si $[\text{ATP}^{4-}]_i > 2 \times 10^{-5} \text{ M}$
- D) La réaction a lieu dans le sens indirect si $[\text{ATP}^{4-}]_i < 10^{-5} \text{ M}$
- E) La réaction a lieu dans le sens indirect si $[\text{ATP}^{4-}]_i < 10^{-12} \text{ M}$

ATP est hydrolysé en **ADP** et phosphate inorganique **Pi** selon la réaction (2) tandis que **PEP** s'hydrolyse en **Pyr** et **Pi** selon la réaction (3).



Question 34 : A propos des réactions (2) et (3), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) $\Delta_r G^\circ_{(3)} = +11 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- B) $\Delta_r G^\circ_{(3)} = -57 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- C) $\Delta_r G^\circ_{(3)} = -11 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- D) $\Delta_r G^\circ_{(3)} = +57 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- E) ~~PEP~~ est un composé moins riche en énergie qu'~~ATP~~ dans les conditions standard biologiques.

2018

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

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

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

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

■ 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 afin de simplifier les calculs.)

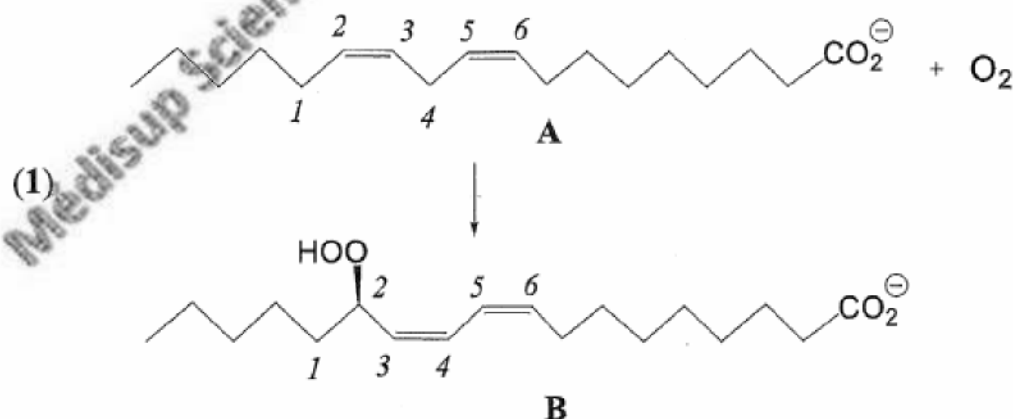
La numérotation des réactions et des composés est spécifique à chaque partie.

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

Les leucotriènes sont des métabolites, des biologiquement actifs provenant des acides gras. Leur formation fait intervenir l'enzyme *lipoxygénase*. Par la suite, l'enzyme *LTA₄H* participe à la formation finale des leucotriènes.

I/ FORMATION DU PRECURSEUR DE LTA₄ : REACTION D'HYDROPEROXYDATION

L'enzyme *lipoxygénase* catalyse l'oxydation du linoléate (A) en hydroperoxyde (B) en présence de dioxygène. Le bilan de la réaction (réaction 1) est représenté ci-dessous :



Cette réaction enzymatique s'accompagne d'un réarrangement du système π avec l'apparition de deux doubles liaisons conjuguées. Thermodynamiquement, cette conjugaison est caractérisée par l'énergie de résonance E_R . La valeur de l'enthalpie standard de cette réaction $\Delta_r H^\circ_1$ a été déterminée. On peut évaluer l'énergie de résonance E_R comme étant la différence entre la variation d'enthalpie standard de la réaction calculée à partir des énergies de liaisons $\Delta_l H^\circ$ et de $\Delta_r H^\circ_1$ déterminée expérimentalement.

Question 1 : A propos de l'estimation de l'énergie de résonance dans l'hydroperoxyde B, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) $E_R > 0$
- B) $E_R = \Delta_l H^\circ(\text{C-O}) + \Delta_l H^\circ(\text{O-H}) - \Delta_l H^\circ(\text{C-H}) - \Delta_r H^\circ_1$
- C) $E_R = \Delta_l H^\circ(\text{C-H}) + \Delta_l H^\circ(\text{O=O}) + \Delta_r H^\circ_1 - \Delta_l H^\circ(\text{C-O}) - \Delta_l H^\circ(\text{O-O}) - \Delta_l H^\circ(\text{O-H})$
- D) $E_R = \Delta_l H^\circ(\text{C-O}) + \Delta_l H^\circ(\text{O-O}) + \Delta_l H^\circ(\text{O-H}) - \Delta_l H^\circ(\text{C-H}) - \Delta_l H^\circ(\text{O=O}) - \Delta_r H^\circ_1$
- E) $E_R = \Delta_l H^\circ(\text{C-O}) + \Delta_l H^\circ(\text{O-O}) + \Delta_l H^\circ(\text{O-H}) - \Delta_l H^\circ(\text{C-H}) - \Delta_r H^\circ_1$

2017

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

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

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

$$\text{à } T = 310 \text{ K} : RT = 2,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad 2,3 RT = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V}$$

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

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

	5	6,6	24	25,5	10^7	10^{10}
e^x	148,41	735	$2,65 \times 10^{10}$	$1,2 \times 10^{11}$	/	/
$\ln(x)$	1,61	1,9	3,2	3,24	16,1	23
$\log(x)$	0,70	0,83	1,38	1,41	7	10
10^x	10^5	$4 \cdot 10^6$	10^{24}	$3,16 \times 10^{25}$	/	/

(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.

L'interaction de cet inhibiteur **MTX** a été étudiée, à 37°C et à pH 7, avec la **mDHFR** murine et la **cDHFR** d'*E. Coli*, selon les équations (1m) et (1c). Certaines données thermodynamiques correspondant à ces deux réactions sont rassemblées dans le tableau ci-après.



Réaction	$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	K
(1m)	-125,0	$6,6 \times 10^7$
(1c)	-64,6	$2,6 \times 10^{10}$

Question 17 : A propos des réactions (1m) et (1c) dans les conditions standard, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) La réaction (1c) est spontanée dans le sens direct.
- B) La réaction (1m) est spontanée dans le sens indirect.
- C) La réaction (1m) est plus exothermique que la réaction (1c), donc la réaction (1m) est plus exergonique que la réaction (1c).
- D) Il est possible de déduire des données fournies que $\Delta_r G^\circ_{(1m)} < \Delta_r G^\circ_{(1c)}$.
- E) Il est possible de déduire des données fournies que $\Delta_r G^\circ_{(1c)} < \Delta_r G^\circ_{(1m)}$.

Question 18 : A propos des réactions (1m) et (1c), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Une augmentation de la température favorise l'association de **MTX** avec les enzymes **mDHFR** et **cDHFR**.
- B) D'après les données fournies, $\Delta_r G^\circ_{(1m)} = -20 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- C) D'après les données fournies, $\Delta_r G^\circ_{(1c)} = -60 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- D) $\Delta_r S^\circ_{(1m)} > 0$
- E) Il est possible de déduire des données fournies que $\Delta_r S^\circ_{(1c)} > \Delta_r S^\circ_{(1m)}$.

L'interaction de **MTX** a également été étudiée, à 37°C et à pH 7, avec chacune des deux enzymes (**mDHFR** et **cDHFR**) en présence cette fois-ci du cofacteur **NADPH**, selon les équations bilan **(2m)** et **(2c)**. Certaines des données thermodynamiques correspondant à ces deux réactions sont rassemblées dans le tableau ci-après.



Réaction	$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
(2m)	- 77,9	- 50
(2c)	- 53,9	+ 40

Question 19 : A propos de la réaction (2m) à 37°C, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Dans les conditions standard, la réaction **(2m)** n'est pas spontanée dans le sens direct parce que sa variation d'entropie standard $\Delta_r S^\circ_{(2m)}$ est négative.
- B) $0 < K_{(2m)} < 1$
- C) $\Delta_r G^\circ_{(2m)} = + 62 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- D) $10^{10} < K_{(2m)} < 2 \times 10^{10}$
- E) Aucune de ces propositions n'est correcte.

Question 20 : A propos de la réaction (2c) à 37°C, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) $\Delta_r G^\circ_{(2c)} = - 66 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- B) $10^{10} < K_{(2c)} < 2 \times 10^{10}$
- C) $K_{(2c)} < 0$
- D) Dans les conditions standard, $\Gamma_{(2c)} < K_{(2c)}$.
- E) La réaction d'association **(2c)** est favorisée par ses composantes entropique et enthalpique.

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}	/

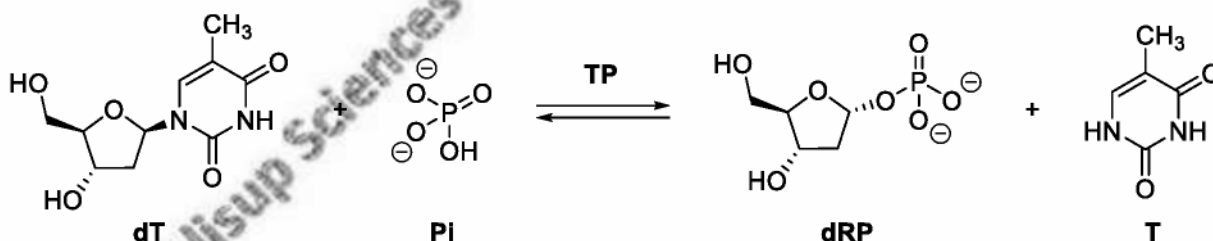
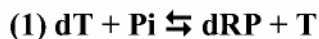
(Certaines valeurs ont été arrondies afin de simplifier les calculs.)

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.

II/ QUELQUES CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES ET CINÉTIQUES

La réaction (1) est catalysée par la Thymidine Phosphorylase humaine (TP) selon l'équation :



Une étude portant sur l'activité de l'enzyme TP a montré une conversion de 86% de dT en dRP au bout de 2h, et une conversion de 90% qui reste invariable après 24h. Les conditions initiales sont les suivantes :

$$[\text{dT}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{Pi}]_0 = 25 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{T}]_0 = [\text{dRP}]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } \text{pH} = 7,0$$

On donne les valeurs moyennes des enthalpies standard de liaison, notées $\Delta_f H^\circ_{(\text{A-B})}$ pour une liaison A-B :

$$\Delta_f H^\circ_{(\text{C-O})} = -362 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{(\text{O-H})} = -462 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{(\text{N-H})} = -391 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ_{(\text{C-N})} = -291 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Question 6 : Pour la réaction (1), une valeur approximative de $\Delta_r H^\circ_{(1)}$ peut être obtenue en utilisant les valeurs moyennes des énergies de liaison. En considérant que les enthalpies standard de changement d'état et de solvation sont négligeables, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

A) La valeur de $\Delta_r H^\circ_{(1)}$ dépend de la quantité d'enzyme utilisée.

B) $\Delta_r H^\circ_{(1)} = -\Delta_f H^\circ_{(\text{C-O})} + \Delta_f H^\circ_{(\text{O-H})} - \Delta_f H^\circ_{(\text{N-H})} + \Delta_f H^\circ_{(\text{C-N})}$

C) $\Delta_r H^\circ_{(1)} = \Delta_f H^\circ_{(\text{C-O})} - \Delta_f H^\circ_{(\text{O-H})} + \Delta_f H^\circ_{(\text{N-H})} - \Delta_f H^\circ_{(\text{C-N})}$

D) $\Delta_r H^\circ_{(1)} = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

E) Une élévation de la température favorise le sens direct de la réaction (1).

Question 7 : A propos de la réaction (1) et de sa constante d'équilibre $K_{(1)}$, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) A l'équilibre, $[Pi]_{eq} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$
- B) $K_{(1)} > 0,3$
- C) $K_{(1)} > 3$
- D) Comme $[dT]_0 \ll [Pi]_0$, la valeur de $K_{(1)}$ est indépendante de la concentration en **Pi**.
- E) La réaction (1) effectuée dans les conditions standard évolue spontanément dans le sens direct de la réaction (1).

Les dernières étapes de la réaction (1) $dT + Pi \rightleftharpoons dRP + T$ catalysée par l'enzyme sont les dissociations du site actif de l'enzyme **TP** des molécules **T** ou **dRP**, schématisées par les réactions (A)_T et (A)_{dRP} de constante d'équilibre K_d . Les valeurs thermodynamiques obtenues à 300 K sont présentées dans le tableau ci-dessous :



	$\Delta_r H^\circ_{(A)}$ (kJ.mol ⁻¹)	K_d
T	$29,1 \pm 1$	$12 \cdot 10^{-5}$
dRP	17 ± 1	$1,6 \cdot 10^{-5}$

Question 10 : A propos des étapes (A)_T et (A)_{dRP} et des paramètres thermodynamiques dans les conditions standard à 300 K quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) En considérant les données enthalpiques, les interactions du site actif de l'enzyme avec **T** sont moins stabilisantes que celles avec **dRP**.
- B) $\Delta_r G^\circ_{(A)dRP} < \Delta_r G^\circ_{(A)T}$
- C) Les dissociations de **T** et **dRP** sont thermodynamiquement favorables dans les conditions standard.
- D) $\Delta_r G^\circ_{(A)dRP} = -27,5 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- E) $\Delta_r G^\circ_{(A)T} = 22,5 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Question 11 : A propos de $\Delta_r S^\circ_{(A)}$ des étapes (A)_T et (A)_{dRP}, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) $\Delta_r H^\circ_{(A)} > 0$ implique que $\Delta_r S^\circ_{(A)} < 0$ pour **T** et **dRP**.
- B) $\Delta_r S^\circ_{(A)dRP} < \Delta_r S^\circ_{(A)T}$
- C) $\Delta_r S^\circ_{(A)dRP} < -30 \pm 1 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- D) $\Delta_r S^\circ_{(A)T} = 22 \pm 1 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- E) Une valeur négative de $\Delta_r S^\circ_{(A)dRP}$ justifie la spontanéité de la réaction (A)_{dRP} dans les conditions standard.

Aides numériques :

$R \approx 8,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $RT \approx 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (à 300 K)

$e^{7,2} = 1339$; $e^{-9,6} = 1 \times 10^{-4}$; $e^{-12} = 6 \times 10^{-6}$

$(1339)^{1/2} = 37$; $(13390)^{1/2} = 116$; $(2 \times 10^{-9})^{1/2} = 4,5 \times 10^{-5}$; $(12 \times 10^{-11})^{1/2} = 1 \times 10^{-5}$;

$(133,9)^{1/2} = 12$

$\ln(2,4) = 0,8$; $\ln(2) = 0,7$; $\ln(0,133) = -2$; $\ln(0,001) = -7$; $\ln(10^{-4}) = -9,2$; $\ln(10^{-8}) = -18,4$

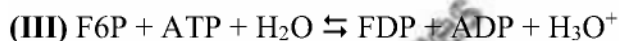
La glycolyse est d'une importance cruciale pour l'organisme car c'est la voie principale du métabolisme du glucose et elle représente l'unique source métabolique d'énergie pour le cerveau. La glycolyse se déroule en 10 étapes et ce sujet propose d'étudier quelques éléments des étapes (III), (IV) et (V), ainsi que le mécanisme des deux aldolases **FBPA** et **FBPAII**.

Schéma simplifié de la glycolyse	Aides et formules
Glucose étapes (I) + (II) FBP étape (III) 6-phosphofructokinase (PFK) FDP étape (IV) fructose-bisphosphate aldolase (FBPA) G3P + DHAP étape (V) triose-phosphate-isomérase (TPI) 2 G3P étapes (VI) à (X) 2 Lactate	Dans les cellules hépatiques, l'étape (III) est caractérisée par les valeurs d'enthalpie libre suivantes : $\Delta rG^{\circ}_{(III)} = -18 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta rG_{(III)} = -23 \text{ kJ.mol}^{-1}$ On admettra que les concentrations des différents métabolites à l'état stationnaire dans les cellules hépatiques, à pH = 7, sont les suivantes : $[F6P] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ $[ATP] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $[FDP] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ $[ADP] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $[Pi] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ Formules de quelques composés mentionnés dans l'énoncé : ATP : $\text{Ad}-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}^-$ ADP : $\text{Ad}-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)-\text{O}^-$ Pi : HPO_4^{2-}

I/ CONSIDÉRATIONS THERMODYNAMIQUES

IA/ Formation de FDP à partir de F6P : étape (III)

L'étape (III) est assurée par la *6-phosphofructokinase (PFK)* qui catalyse la phosphorylation du F6P en FDP selon l'équation :



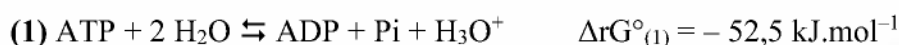
Question 1 : A propos de la réaction (III) et des concentrations à l'état stationnaire, quelle est la ((ou quelles sont les)) proposition(s) exacte(s) ?

- A) Ces concentrations sont constantes car l'équilibre chimique est atteint.
- B) Ces concentrations sont constantes à l'échelle macroscopique car, à l'échelle microscopique, la réaction se produit à la même vitesse dans les deux sens.
- C) Ces concentrations sont constantes car les cellules n'échangent pas de matière avec le milieu extérieur.
- D) Ces concentrations sont constantes donc $\Delta_r G_{(III)}$ est nul.
- E) Ces concentrations sont constantes donc $\Delta_r G_{(III)}$ est constant.

Question 2 : A propos de la réaction (III) et de sa constante d'équilibre $K_{(III)}$, quelle est la (ou quelles sont les) proposition(s) exacte(s) ?

- A) $K_{(III)} > 1$
- B) $0 < K_{(III)} < 1$
- C) $K_{(III)} < 0$
- D) $K'_{pH(III)} = K_{(III)} \times 10^{pH}$
- E) $K'_{pH(III)} = K_{(III)} \times 10^{-pH}$

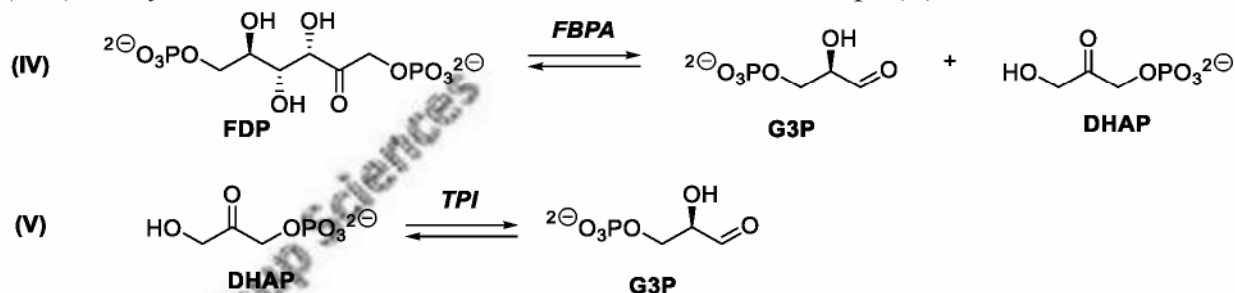
Question 4 : Dans les conditions stationnaires à pH =7, on peut considérer que (III) est le résultat du couplage entre la réaction (1) exergonique, représentée ci-dessous, et une réaction (2) endergonique. Quelle est la (ou quelles sont les) proposition(s) exacte(s) ?



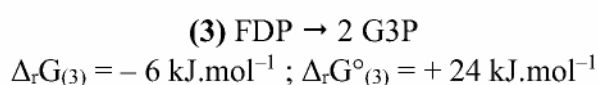
- A) $\Delta_r G_{(2)} = \Delta_r G_{(1)} - \Delta_r G_{(III)}$
- B) $\Delta_r G_{(2)} = + 29,5 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- C) $\Delta_r G_{(2)} = - 29,5 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- D) L'équation bilan de (2) est $\text{FDP} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{F6P} + \text{Pi}$.
- E) L'équation bilan de (2) est $\text{F6P} + \text{Pi} \rightarrow \text{FDP} + \text{H}_2\text{O}$.

IB/ Transformation de FDP en G3P : étapes (IV) et (V)

Cette transformation nécessite deux étapes. Au cours de l'étape (IV), la *fructose-bisphosphate aldolase* (**FBPA**) transforme **FDP** en **DHAP** et en **G3P**. Ensuite, la *triose-phosphate-isomérase* (**TPI**) catalyse l'isomérisation du **DHAP** en **G3P** au cours de l'étape (V).



Le bilan global de ces deux étapes peut donc être représenté par la réaction (3) :



Pour rappel, on admettra que la concentration à l'état stationnaire de **FDP** dans les cellules hépatiques est la suivante : $[\text{FDP}] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Question 6 : Des valeurs approximatives pour $\Delta_r H^\circ_{(IV)}$ et $\Delta_r H^\circ_{(V)}$ peuvent être obtenues en utilisant les valeurs moyennes des énergies de liaison notées $\Delta_I H_{(A-B)}$ pour la liaison A-B. En considérant que les enthalpies standard de changement d'état sont négligeables, quelle est la (ou quelles sont les) proposition(s) exacte(s) ?

- A) Si $\Delta_r H^\circ_{(IV)} > 0$, alors la réaction est spontanée dans le sens indirect dans les conditions standard.
- B) Si $\Delta_r H^\circ_{(IV)} > 0$, alors la réaction libère de l'énergie thermique.
- C) $\Delta_r H^\circ_{(IV)} = \Delta_I H_{(C-O)} - \Delta_I H_{(C-C)} - 2 \Delta_I H_{(C-O)} - \Delta_I H_{(O-H)}$
- D) $\Delta_r H^\circ_{(IV)} = \Delta_I H_{(C-O)} + \Delta_I H_{(C-H)} - \Delta_I H_{(C-C)} - \Delta_I H_{(C-O)} - \Delta_I H_{(O-H)}$
- E) $\Delta_r H^\circ_{(V)} = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Question 7 : A propos de la réaction (3), quelle est la (ou quelles sont les) proposition(s) exacte(s) ?

- A) La concentration de **G3P** à l'état stationnaire vaut $1,2 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$.
- B) La concentration de **G3P** à l'état stationnaire vaut $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
- C) Pour que la réaction (3) soit spontanée dans le sens indirect dans les conditions stationnaires, il faudrait une concentration $[\text{G3P}] > 4,5 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$.
- D) Pour que la réaction (3) soit spontanée dans le sens indirect dans les conditions stationnaires, il faudrait une concentration $[\text{G3P}] < 4,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
- E) D'après le bilan de la réaction (3), on peut anticiper que $\Delta_r S^\circ_{(3)} > 0$.

Aides numériques :

$RT \approx 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (à 300 K)

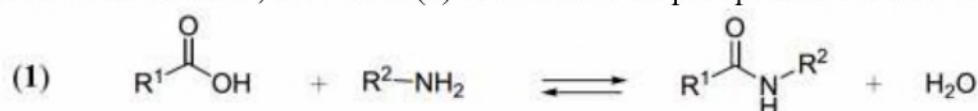
$\ln(2) = 0,7$; $\ln(3) = 1,1$; $e^{(0,8)} = 2,2$; $e^{(-0,8)} = 0,45$; $e^{(24,8)} = 5,9 \times 10^{10}$; $e^{(-24,8)} \approx 1,7 \times 10^{-11}$

La formation de la liaison amide entre acides aminés est la base de la synthèse peptidique. Ce sujet présente et discute différentes stratégies chimiques et biochimiques de cette réaction.

A – SYNTHÈSE PEPTIDIQUE CHIMIQUE

A1 – Formation d'un amide à partir d'un acide carboxylique et d'une amine primaire

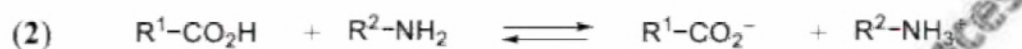
Dans les conditions standard, la réaction (1) ci-dessous n'est pas spontanée dans le sens direct.



Question 1 : A propos de la réaction (1) et de sa constante d'équilibre, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) $0 < K(1) < 1$
- B) $-1 < K(1) < 0$
- C) $K(1) = 0$
- D) La réaction (1) n'est pas spontanée donc elle est endothermique.
- E) Aucune de ces propositions n'est correcte.

Une autre réaction peut être envisagée à partir d'un acide carboxylique et d'une amine primaire selon l'équation bilan (2) :



A 300 K, les valeurs de pKa des couples concernés sont $\text{pKa}(\text{R}^1\text{CO}_2\text{H}/\text{R}^1\text{CO}_2^-) = 4$ et $\text{pKa}(\text{R}^2\text{NH}_3^+/\text{R}^2\text{NH}_2) = 10$.

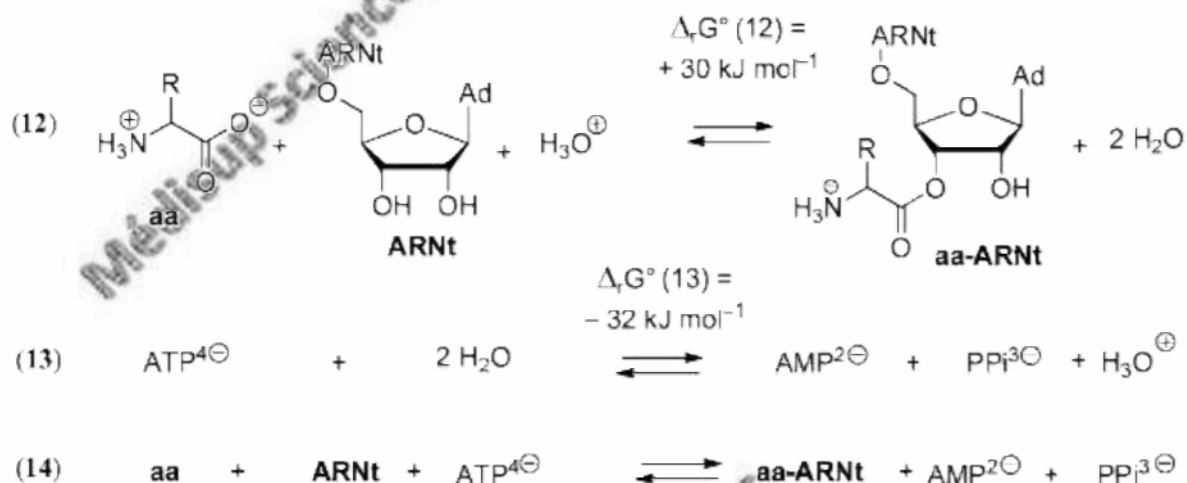
Question 2 : A propos des réactions (1) et (2) à 300 K, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) La réaction (1) est beaucoup plus rapide que la réaction (2) dans les conditions standard.
- B) $K(2) > 10^4$
- C) $K(2) < 10^4$
- D) La réaction (2) déplace la réaction (1) dans le sens direct.
- E) Suite à la réaction (2), l'amine R^2NH_2 n'est plus nucléophile.

B – SYNTHÈSE PEPTIDIQUE RIBOSOMALE

La synthèse peptidique ribosomale procède séquentiellement par ajout d'un acide aminé (**aa**) sur la chaîne peptidique en croissance. Les réactifs reconnus par le ribosome sont l'**aa-ARNt** et le **peptidyl-ARNt**.

B1 – Formation de l'aa-ARNt



Question 23 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) correcte(s) ?

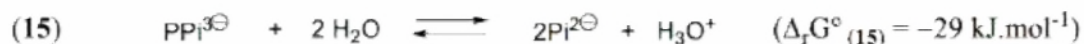
- A) $K(12) = K'(12)$
- B) $K'(12) = 10^{-7} \times K(12)$ et $K(13) = 10^7 \times K'(13)$
- C) $K(14) = 2,2 \pm 0,3$
- D) $K(14) = 2200 \pm 0,3$
- E) Une augmentation du pH déplace la réaction (12) dans le sens direct.

Dans les conditions standard, la réaction (14) a lieu spontanément dans le sens direct. Elle peut avoir lieu dans le sens indirect si on multiplie par un facteur x la concentration initiale de l' AMP^{2-} (les concentrations initiales des autres composés correspondent aux conditions standard).

Question 24 : A propos du facteur x, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) correcte(s) ?

- A) $0 < x < 1$
- B) $x > 2,2$
- C) $x < 2,2$
- D) Lorsque $[AMP^{2-}] > x \text{ mol.L}^{-1}$, $\Delta_r G(14) > 0$
- E) Lorsque $[AMP^{2-}] > x \text{ mol.L}^{-1}$, $\Delta_r G(14) < 0$

Question 25 : Sachant que PPi^{3-} est hydrolysé selon la réaction (15) quelle est la ou quelles sont les proposition(s) correcte(s) ?



- A) Selon le principe de Le Chatelier, la réaction (15) déplace la réaction (14) dans le sens indirect.
- B) Le couplage de (12) avec (13) et (15) rend la synthèse de **aa-ARNt** thermodynamiquement plus favorable quelles que soient les conditions de pH.
- C) Si les réactions (12) avec (13) et (15) sont couplées, alors une légère augmentation de pH favorise la réaction globale de synthèse de **aa-ARNt**.
- D) PPi^{3-} joue un rôle de catalyseur pour la réaction (14).
- E) Aucune de ces propositions n'est correcte.

Aides numériques :

$RT \approx 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (à 300 K) ; $\sqrt{(3)} \approx 1,7$; $\ln(3) \approx 1,1$; $7/27 \approx 0,26$; $\sqrt{(33)} \approx 5,7$; $\sqrt{(48)} \approx 7$.

Réactivité de la liaison peptidique. Réaction d'hydrolyse.

La synthèse et la dégradation des protéines sont deux processus biologiques importants. L'hydrolyse de la liaison peptidique a des caractéristiques découlant directement de la nature de cette liaison.

I/ REACTION CHIMIQUE *in vitro*

I.1/ Aspects thermodynamiques

Le sens direct correspond au sens d'évolution de la gauche vers la droite.

Données à 300 K :

Enthalpie standard de liaison :

Liaison A-B	C-H	C-C	C=O	C-O	O-H	C-N	N-H
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-415	-345	-720	-345	-460	-290	-390

Enthalpie standard de formation des produits à l'état gazeux :

produit	CO ₂	CH ₃ -CH ₂ -CO ₂ H	CH ₃ -CH ₂ -CO-NH-CH ₃	H ₂ O
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-390	-455	-255	-240

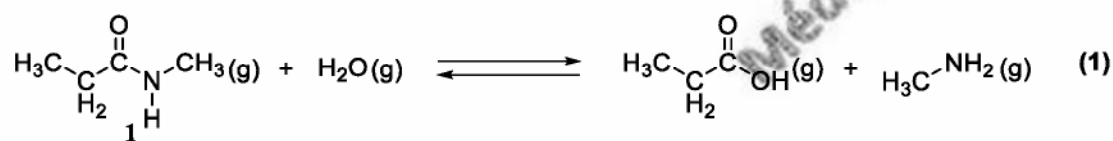
Enthalpie standard de formation des produits à l'état liquide :

produit	H ₂ O
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-280

Enthalpie standard de combustion des produits à l'état gazeux :

produit	CH ₃ -NH ₂
$\Delta_c H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-1060

L'hydrolyse du N-méthylpropanamide **1** en acide propanoïque et méthylamine s'écrit en phase gaz selon le bilan **(1)** ci-dessous :



Question 1 :

A propos de la réaction (1), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

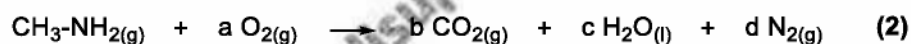
- A) L'enthalpie standard d'hydrolyse $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(1)$ de l'amide **1** est nulle car on forme autant de liaisons qu'on en casse.
- B) $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(1) = +15 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- C) $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(1) = -15 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- D) Dans les conditions standard en phase gaz, la contribution enthalpique est favorable à une réaction spontanée dans le sens direct.
- E) Aucune de ces propositions n'est correcte.

Question 2 :

A propos de la réaction d'hydrolyse en phase gaz (1), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Une augmentation de la quantité d'eau déplace l'équilibre dans le sens direct.
- B) Une augmentation de la quantité d'amide déplace l'équilibre dans le sens indirect.
- C) Une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens indirect.
- D) Une augmentation de la température accélère la réaction.
- E) Une augmentation de la température n'a aucune influence sur l'équilibre.

La réaction de combustion d'une mole de méthylamine $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ à l'état gazeux s'écrit selon l'équation-bilan (2) :



où a, b, c et d sont les coefficients stoechiométriques.

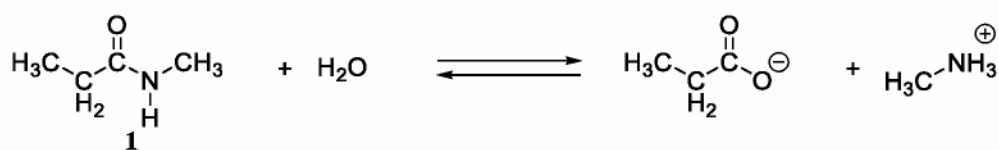
Question 3 :

A propos de la réaction (2), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) $a = 9/4$
- B) $a = 9/2$
- C) $a = 7/2$
- D) L'enthalpie standard de formation de la méthylamine à l'état gazeux $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{NH}_{2(g)})$ vaut $-30 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- E) La variation d'entropie standard de combustion $\Delta_c S^\circ$ de la réaction (2) s'écrit à partir des entropies molaires absolues :

$$\Delta_c S^\circ = 5/2 S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + S^\circ(\text{CO}_{2(g)}) - S^\circ(\text{CH}_3\text{-NH}_{2(g)}).$$

L'hydrolyse de **1** est à présent étudiée en solution diluée à 300 K:



La constante d'équilibre vaut alors $K = 3$ dans H_2O ou dans le chloroforme (CHCl_3).

Question 4 :

A propos de la réaction d'hydrolyse en solution diluée, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) La variation d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de cette réaction vaut $2,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
 B) Lorsque la réaction est réalisée dans les conditions standard dans H_2O , les concentrations à l'équilibre sont :

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-NH-CH}_3]_{\text{eq}} &= 0,65 \pm 0,03 \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO}_2^-]_{\text{eq}} &= [\text{CH}_3\text{-NH}_3^+]_{\text{eq}} = 1,35 \pm 0,03 \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

- C) La même réaction réalisée dans les conditions standard et dans le chloroforme donne, à l'équilibre, une concentration en amide **1** plus faible que lorsqu'elle est réalisée dans l'eau.
 D) La même réaction réalisée dans les conditions standard et dans le chloroforme donne, à l'équilibre, une concentration en amide **1** identique ($[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-NH-CH}_3]_{\text{eq}} = 0,65 \pm 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$).
 E) La même réaction réalisée dans les conditions standard et dans le chloroforme donne, à l'équilibre, une concentration en amide **1** $[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-NH-CH}_3]_{\text{eq}} = 0,74 \pm 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

■ Ce sujet comporte quatre parties numérotées I, II, III et IV qui peuvent être traitées indépendamment. La numérotation des atomes et molécules est spécifique à chaque question. Toutes les données thermodynamiques et cinétiques sont indiquées pour $T = 300 \text{ K}$.

■ Numéro atomique :

H ($Z = 1$), C ($Z = 6$), N ($Z = 7$), O ($Z = 8$), Mg ($Z = 12$), S ($Z = 16$), Ar ($Z = 18$), Mn ($Z = 25$)

Electronégativité (échelle de Pauling) : H (2,1), C (2,5), P (2,1), S (2,6), O (3,5), F (4,0)

Constante diélectrique : $\epsilon(\text{eau}) = 80$ et $\epsilon(\text{hexane}) = 2$

■ Quelques données de pK_a :

Acides carboxyliques : $pK_{a1} = -6$ et $pK_{a2} = 4-5$

Amides : $pK_{a1} = -1$ et $pK_{a2} = 15-17$

Alcools : $pK_{a1} = -2$ et $pK_{a2} = 16-18$

Amines : $pK_{a1} = 10-11$ et $pK_{a2} = 30-34$

Thiols : $pK_{a1} = -7$ et $pK_{a2} = 10-11$

Imidazole : $pK_{a1} = 7$ et $pK_{a2} = 14$

Le pK_{a1} correspond à la forme protonnée

■ Pour simplifier les calculs, on considérera que le pH physiologique dans le globule rouge est 7 et on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

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

■ Exponentielle, Logarithme népérien [$\ln(x) = 2,3 \log(x)$], logarithme décimal et puissance de 10 (certaines valeurs ont été arrondies afin de simplifier les calculs) :

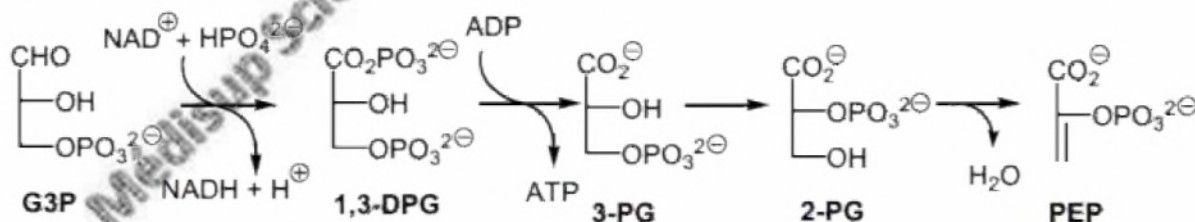
X	-23	-3	-2,5	3×10^{-7}	0,012	0,5
e^x	10^{-10}	0,05	0,08	1	1	1,6
$\ln(x)$	/	/	/	-15	-4,4	-0,7
$\log(x)$	/	/	/	-6,5	-1,9	-0,3
10^x			$3,2 \times 10^{-3}$	1	1,03	3,2

La voie du shikimate est une voie essentielle de biosynthèse d'acides aminés aromatiques chez les plantes, champignons et diverses bactéries. Son absence chez les animaux en fait une cible remarquable pour les herbicides et antimicrobiens.

Dans cette voie, le phosphoénol pyruvate (**PEP**) est impliqué à plusieurs reprises.

I/ BIOSYNTHESE DU PEP

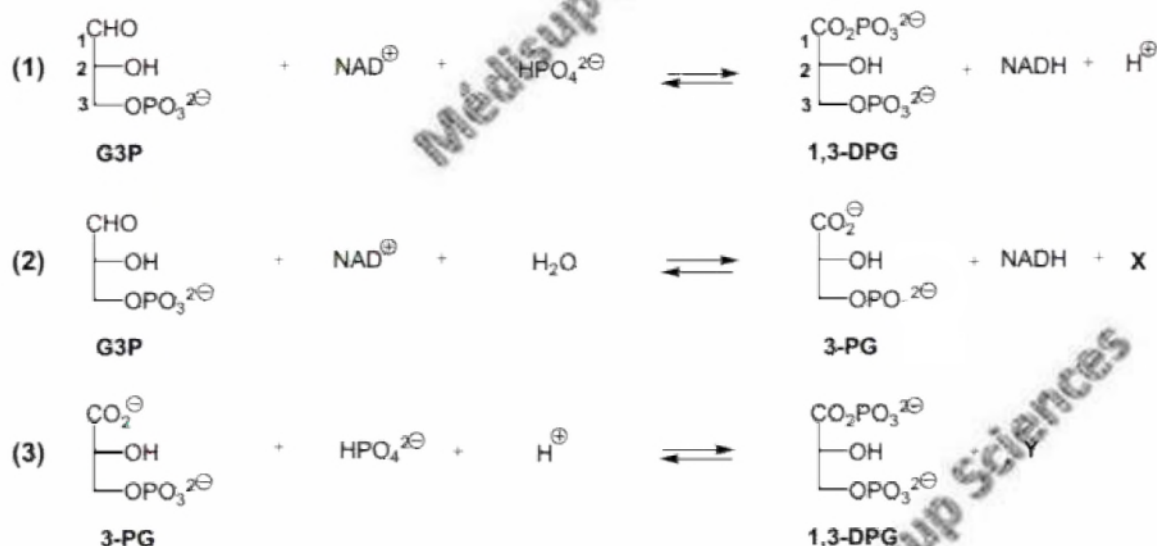
Le **PEP** est biosynthétisé en 4 étapes à partir du glycéraldéhyde 3-phosphate (**G3P**) lors de la glycolyse selon la séquence réactionnelle indiquée ci-dessous. Les différents composés sont représentés en projection de Fischer.



I.1/ Première étape : synthèse du 1,3-diphosphoglycérate (1,3-DPG) à partir du glycéraldéhyde 3-phosphate (G3P)

Considérations thermodynamiques.

L'équation (1) ci-dessous représente l'équation bilan de la transformation de **G3P** en **1,3-DPG**. Cette équation (1) peut être décomposée en deux équations correspondant formellement aux réactions (2) et (3). La nature et la stoechiométrie des composés **X** et **Y** ne sont pas indiquées.



Dans le globule rouge, les valeurs des enthalpies libres standard $\Delta_r G^\circ$ des trois réactions et de l'enthalpie libre $\Delta_r G_1$ de la réaction (1) à l'état stationnaire dans le globule rouge sont :

$$\Delta_r G_1^\circ = +6,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_r G_1 = -1,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_2^\circ = -50,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_3^\circ = +56,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On admettra que les concentrations à l'état stationnaire dans les globules rouges sont les suivantes :

$$[\text{NAD}^+] = 6,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{NADH}] = 6,5 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{G3P}] = 6,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1};$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{3-PG}] = 7,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}; [\text{ATP}]/[\text{ADP}] = 0,1.$$

Question 1.

A propos des équations (1), (2) et (3), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) ~~L'atome de carbone C-1 de 1,3-DPG a un degré d'oxydation inférieur à celui de l'atome de carbone C-1 de G3P.~~
- B) L'équation (1) implique une réaction d'oxydoréduction à un électron.
- C) A pH physiologique, la réaction correspondant à l'équation (2) libère un équivalent de proton ($X = 1 \text{ H}^+$).
- D) A pH physiologique, la réaction correspondant à l'équation (3) libère une molécule d'eau ($Y = \text{H}_2\text{O}$).
- E) L'équation (2) correspond à une réaction d'hydrolyse.

Question 2.

Ces propositions qualifient les équations (1), (2) et (3) en liaison avec leurs $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$. Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) L'équation (2) représente une réaction spontanée (dans le sens direct) à l'état stationnaire dans le globule rouge à pH physiologique.
- B) L'équation (3) représente une réaction spontanée (dans le sens direct) dans les conditions standard.
- C) L'équation (1) rend compte de 2 réactions couplées thermodynamiquement dans le globule rouge.
- D) Quelles que soient les conditions réactionnelles, les réactions (2) et (3) représentent un chemin réactionnel possible car il existe un intermédiaire commun : **3-PG**.
- E) Le sens spontané de la réaction (1) n'est pas le même dans les conditions standard et dans les conditions de l'état stationnaire.

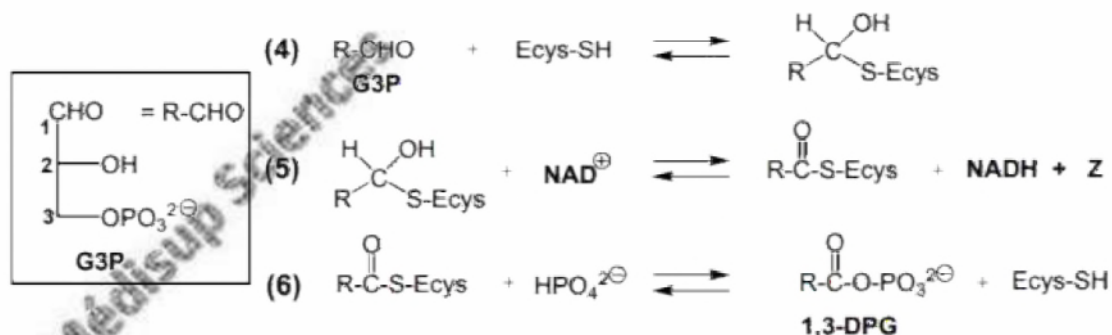
Question 3.

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

- A) K_I a une valeur de 0,08 ($\pm 0,01$).
- B) K_I a une valeur de 1,6 ($\pm 0,1$).
- C) $K'_I = K_I / [\text{H}^+]$
- D) Dans un milieu non tamponné, la formation de **3-PG** par la réaction (2) entraîne une augmentation du pH.
- E) K_I ne dépend que de la température et du pH.

Mécanisme au site actif de la déshydrogénase

Au site actif de l'enzyme, la réaction de transformation de **G3P** en **1,3-DPG** implique la formation d'un intermédiaire covalent avec un résidu cystéine de l'enzyme, noté Ecys-SH. On considère alors les trois étapes (4), (5) et (6) décrites dans le schéma ci-dessous où **G3P** est représenté sous une forme simplifiée R-CHO. La nature et la stœchiométrie du composé **Z** produit dans l'étape (5) ne sont pas indiquées.



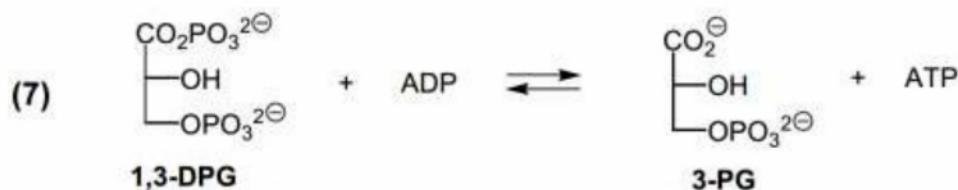
Question 7.

Considérer la réaction globale qui transforme **G3P** en **1,3-DPG**. Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Lors de la transformation de **G3P** en **1,3-DPG**, le résidu cystéine joue le rôle de nucléophile et de nucléofuge.
- B) Le résidu cystéine impliqué au site actif de la *déshydrogénase* joue le rôle de catalyseur.
- C) Si les étapes (4), (5) et (6) constituent le chemin réactionnel correspondant à la transformation (1) à l'état stationnaire, alors les variations d'enthalpie libre $\Delta_r G_4$, $\Delta_r G_5$, et $\Delta_r G_6$ associées à ces étapes sont nécessairement toutes négatives.
- D) $\Delta_r G_4 + \Delta_r G_5 + \Delta_r G_6 = \Delta_r G_1$
- E) Les étapes (4), (5) et (6) constituent le chemin réactionnel si la somme $\Delta_r G_4 + \Delta_r G_5 + \Delta_r G_6$ est inférieure à la somme $\Delta_r G_2 + \Delta_r G_3$

I.2/ Deuxième étape : transformation du 1,3-diphosphoglycérate (1,3-DPG) en 3-phosphoglycérate (3-PG)

Le bilan réactionnel de cette étape est exprimé par l'équation (7) :



On donne :

Hydrolyse de l'ATP en ADP : $\Delta_r G^\circ = -34,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Hydrolyse de 1,3-DPG en 3-PG : $\Delta_r G^\circ = -54,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Question 8.

Considérer l'équation bilan de la réaction (7). Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) L'équation bilan de la réaction (7) peut s'exprimer en fonction des réactions d'hydrolyse de l'ATP et de 1,3-DPG.
- B) Dans les conditions standard, la variation de l'enthalpie libre associée est $\Delta_r G^\circ = 20(\pm 1) \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- C) 1,3-DPG est, du point de vue thermodynamique, un meilleur agent phosphorylant que l'ATP.
- D) La réaction (7) implique l'attaque nucléophile de l'ADP sur 1,3-DPG.
- E) Aucune de ces propositions n'est exacte.

Le glyphosate (GP) est un inhibiteur de l'enzyme 5-énolpyrovoyl-shikimate-3-phosphate synthase (notée E) impliquée dans la voie métabolique du shikimate. Les valeurs de certaines grandeurs thermodynamiques ont été déterminées pour la réaction (1) de dissociation du complexe enzyme-inhibiteur $[E \cdots GP]$ et la réaction (2) de dissociation du complexe enzyme-substrat-inhibiteur $[E \cdots S3P \cdots GP]$.



$$K_{d1} = 2.10^{-2}$$

$$\Delta_r H^\circ_1 = 55 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$K_{d2} = 3.10^{-7}$$

$$\Delta_r S^\circ_2 = 130 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Question 19.

Concernant les deux réactions de dissociation (1) et (2), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) La comparaison des valeurs de K_{d1} et K_{d2} montre que GP est mieux fixé à l'enzyme en absence de substrat S3P.
- B) Dans les conditions standard, la réaction (1) n'est pas spontanée et la réaction (2) est spontanée (dans le sens de la dissociation).
- C) Compte tenu de l'état de protonation de GP, celui-ci peut se fixer dans l'enzyme via des interactions charge-charge, des liaisons hydrogène et par effet hydrophobe.
- D) La valeur de $\Delta_r H^\circ_1$ indique l'existence d'interactions favorables entre le site actif de l'enzyme et l'inhibiteur.
- E) La valeur de $\Delta_r H^\circ_2$ est de $-76,5 (\pm 0,5) \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 300 K.

La numérotation des atomes et molécules est spécifique à chaque question.
Toutes les données thermodynamiques et cinétiques sont indiquées pour $T = 300 \text{ K}$.

■ pH physiologique = 7,4

Numéro atomique :

H ($Z=1$), C ($Z=6$), N ($Z=7$), O ($Z=8$), S ($Z=16$), Mg ($Z=12$), Zn ($Z=30$)

Electronégativité (échelle de Pauling) : H (2,1), C (2,5), P (2,1), S (2,6), O (3,5), F (4,0)

Constante diélectrique : $\epsilon(\text{eau}) = 80$ et $\epsilon(\text{hexane}) = 2$

■ H_2CO_3 : $\text{pK}_{a1} = 3,8$ et $\text{pK}_{a2} = 10,3$.

H_3PO_4 : $\text{pK}_{a1} = 2,1$; $\text{pK}_{a2} = 7,2$ et $\text{pK}_{a3} = 12,3$

H_2SO_4 : $\text{pK}_{a1} = -9$ et $\text{pK}_{a2} = 2$

Acides carboxyliques : $\text{pK}_{a1} = -6$ et $\text{pK}_{a2} = 4-5$

Amides : $\text{pK}_{a1} = -1$ et $\text{pK}_{a2} = 15-17$

Alcools : $\text{pK}_{a1} = -2$ et $\text{pK}_{a2} = 16-18$

Amines : $\text{pK}_{a1} = 10-11$ et $\text{pK}_{a2} = 30-34$

Thiols : $\text{pK}_{a1} = -7$ et $\text{pK}_{a2} = 10-11$

Imidazole : $\text{pK}_{a1} = 7$ et $\text{pK}_{a2} = 14$

Le pK_{a1} correspond à
la forme protonnée

■ $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{gaz}) = -390 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) = -290 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Pour la combustion de l'acide palmitique : $\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol}) = -10\,000 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{comb}} G^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol}) = -9700 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Pour la sublimation de l'acide palmitique : $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2) = 140 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Pour l'hydrolyse de l'ATP : $\Delta_r G^\circ = -34,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

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

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

■ Exponentielle, Logarithme népérien [$\text{Ln}(x) = 2,3 \log(x)$], logarithme décimal et puissance de 10.

X	-1,1	0,08	0,1	0,8	1	1,7	2	5,7	7,1	13,8	$1,2 \times 10^7$
e^x	0,33	1,1	1,1	2,2	2,7	5,5	7,4	300	$1,2 \cdot 10^3$	10^6	-
$\text{Ln}(x)$	-	-2,5	-2,3	-0,22	0	0,53	0,7	1,7	2,0	2,6	16,3
$\log(x)$	-	-1,1	-1	-0,1	0	0,23	0,30	0,76	0,85	1,1	7,1
10^x	0,08	1,2	1,3	6,3	10	50	10^2	$5 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^{13}$	-

I/ L'ACIDE PALMITIQUE

L'acide palmitique, de formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CO}_2\text{H}$, est le premier acide gras biosynthétisé dans la lipogenèse. C'est un « combustible » cellulaire important dont l'enthalpie standard et l'enthalpie libre standard de combustion ont été déterminées à 300 K :

$$\Delta_{\text{comb}}H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol}) = -10\,000 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta_{\text{comb}}G^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol}) = -9\,700 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Sa température de fusion sous pression atmosphérique est de 63°C.

Question 1.

On souhaite déterminer l'enthalpie standard de formation de l'acide palmitique solide à 300 K, notée $\Delta_f H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol})$, en utilisant $\Delta_{\text{comb}}H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol})$. Sachant que $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{gaz}) = -390 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) = -290 \text{ kJ.mol}^{-1}$, cocher la(les) proposition(s) correcte(s) :

- A) La combustion d'une mole d'acide palmitique consomme 23 moles de dioxygène.
- B) La combustion d'une mole d'acide palmitique consomme 24 moles de dioxygène.
- C) $\Delta_f H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol}) = -880 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- D) La réaction de combustion de l'acide palmitique produit plus de moles de gaz qu'elle n'en consomme.
- E) $\Delta_f H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol}) = -9320 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Question 2.

A l'aide des données fournies pour la réaction de combustion de l'acide palmitique, on souhaite déterminer la valeur numérique de la variation d'entropie standard de combustion de l'acide palmitique solide $\Delta_{\text{comb}}S^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol})$ à 300 K. Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) :

- A) $\Delta_{\text{comb}}S^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol}) = -1000 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- B) $\Delta_{\text{comb}}S^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol}) = 1000 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- C) $\Delta_{\text{comb}}S^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol}) = -30\,000 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- D) $\Delta_{\text{comb}}S^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol}) = 30\,000 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- E) Les données ne permettent pas de déterminer $\Delta_{\text{comb}}S^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol})$.

Question 3.

On examine quelques propositions relatives à $\Delta_{\text{comb}}S^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol})$ à 300 K. La notation $S^\circ(\text{A}, \text{sol})$ désigne l'entropie molaire standard absolue du composé A solide à cette même température. Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) :

- A) Le signe de $\Delta_{\text{comb}}S^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol})$ est en accord avec une augmentation du nombre total de moles lors de la réaction de combustion de l'acide palmitique.
- B) Le signe de $\Delta_{\text{comb}}S^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol})$ est en accord avec une diminution du nombre total de moles lors de la réaction de combustion de l'acide palmitique.
- C) Le signe de $\Delta_{\text{comb}}S^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol})$ est en accord avec une augmentation du nombre de moles d'espèces gazeuses lors de la réaction de combustion de l'acide palmitique.
- D) Le signe de $\Delta_{\text{comb}}S^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol})$ est en accord avec une diminution du nombre de moles d'espèces gazeuses lors de la réaction de combustion de l'acide palmitique.
- E) $\Delta_{\text{comb}}S^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol}) = 16 [S^\circ(\text{CO}_2, \text{gaz}) + S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{liq})] - S^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{sol})$

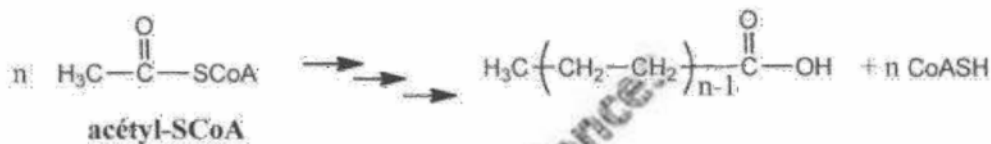
Question 4.

On cherche à évaluer l'enthalpie standard de formation de l'acide palmitique gazeux noté $\Delta_f H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2, \text{gaz})$ à 300 K. L'enthalpie standard de sublimation de l'acide palmitique à 300 K est $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2) = 140 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La notation $\Delta_l H^\circ(\text{A-B})$ désigne l'énergie de la liaison A-B. Cocher le(les) proposition(s) correcte(s) :

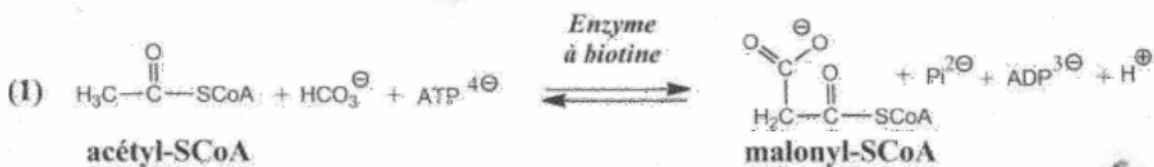
- A)** $\Delta_f H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_{2,\text{sol}}) = \Delta_f H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_{2,\text{gaz}})$
- B)** La réaction de formation de l'acide palmitique gazeux dans les conditions standard est exothermique.
- C)** $\Delta_f H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_{2,\text{gaz}}) = 31 \Delta_f H^\circ(\text{C-H}) + 15 \Delta_f H^\circ(\text{C-C}) + \Delta_f H^\circ(\text{C=O}) + \Delta_f H^\circ(\text{C-O}) + \Delta_f H^\circ(\text{O-H})$
- D)** $\Delta_f H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_{2,\text{gaz}}) = \Delta_f H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_{2,\text{sol}}) + \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2)$
- E)** $\Delta_f H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_{2,\text{gaz}}) = \Delta_f H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_{2,\text{sol}}) - \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2)$

II/ BIOSYNTHESE DES ACIDES GRAS

La biosynthèse des acides gras procède par allongement d'une chaîne hydrocarbonée par condensation d'unités à deux carbones dérivées de l'acétyl-Coenzyme A (notée acétyl-SCoA).



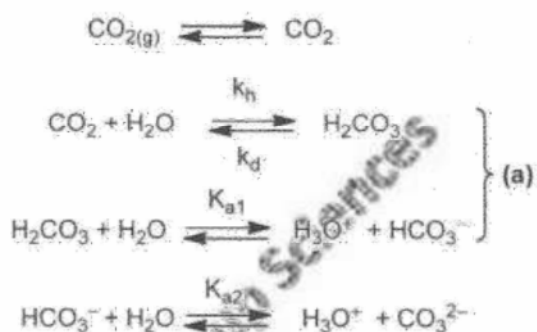
Ce processus multi-étape requiert tout d'abord la biosynthèse d'un intermédiaire, le malonyl-SCoA, obtenu par réaction de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- avec l'acétyl-SCoA. Cette réaction est couplée à l'hydrolyse de l'ATP et nécessite l'intervention de la biotine, dont le rôle est de prendre en charge la partie « CO_2 » pour permettre la carboxylation de l'acétyl-SCoA selon l'équation (1) :



On étudie, dans un premier temps, la biosynthèse du malonyl-SCoA, puis dans un deuxième temps la séquence de transformations conduisant à la formation de la chaîne hydrocarbonée de l'acide gras.

IIA/ Autour du dioxyde de carbone

La biodisponibilité du dioxyde de carbone dépend de son hydratation et des équilibres acido-basique consécutifs.



$k_h = 0,03 \text{ s}^{-1}$: constante de vitesse
 apparente d'hydratation
 $k_d = 30 \text{ s}^{-1}$: constante de vitesse de
 déshydratation
 $\text{p}K_{a1} = 3,8$
 $\text{p}K_{a2} = 10,3$

Le dioxyde de carbone gazeux, $\text{CO}_{2(g)}$, est d'abord solubilisé dans l'eau (CO_2 dissous est noté sans indice) puis hydraté en dihydrogénocarbonate H_2CO_3 qui est alors impliqué dans des réactions acido-basiques. Les constantes cinétiques et thermodynamiques ci-dessus ont été mesurées dans l'eau à 300 K.

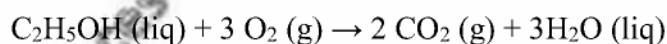
La valeur de la variation de l'enthalpie standard associée à l'équilibre acido-basique correspondant à la constante K_{a1} a été déterminée expérimentalement et vaut $\Delta_r H^\circ_1 = 12 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Question 8.

En utilisant les données thermodynamiques et cinétiques, cocher la(les) proposition(s) correcte(s) :

- A) Quand la température augmente, la vitesse d'hydratation augmente et celle de déshydratation diminue.
- B) La valeur de la constante d'équilibre pour l'hydratation de CO_2 est égale à 1000.
- C) La valeur de la constante d'équilibre pour l'hydratation de CO_2 est égale à 10^{-3} .
- D) La dissociation de H_2CO_3 en HCO_3^- est endothermique.
- E) Lorsque la température diminue, la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau augmente.

Question n°11 On considère la réaction de combustion suivante :



On donne à $T = 25^\circ\text{C}$, les valeurs thermodynamiques standards suivantes ($P = 1 \text{ bar}$) :

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(liq)}$	$\text{O}_2\text{(g)}$	$\text{CO}_2\text{(g)}$	$\text{H}_2\text{O(liq)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-280	0	-400	-300
$S^\circ \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	210	220	210	70

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

- A. La variation de l'entropie $\Delta_r S^\circ$ est égale à $-220 \text{ J. K}^{-1} . \text{mol}^{-1}$.
- B. La variation de l'enthalpie $\Delta_r H^\circ$ est égale à $-1420 \text{ kJ. mol}^{-1}$.
- C. La variation de l'entropie $\Delta_r S^\circ$ est égale à $280 \text{ J. K}^{-1} . \text{mol}^{-1}$.
- D. La variation de l'enthalpie $\Delta_r H^\circ$ est égale à $-1700 \text{ kJ. mol}^{-1}$.
- E. La réaction dans le sens direct est endothermique.

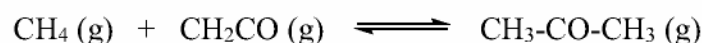
Question n°6 On souhaite prévoir l'évolution des équilibres ci-dessous sous l'effet d'une modification de la température ou de la pression.

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

- (1) $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)} + 4 \text{C (s)} \rightleftharpoons 3 \text{Fe (s)} + 4 \text{CO (g)}$ $\Delta_r H^\circ = 549,00 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- (2) $\text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O (l)} + \text{CO (g)}$ $\Delta_r H^\circ = -2,84 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- (3) $\text{SO}_2 \text{ (g)} + 1/2 \text{H}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{SO}_3 \text{ (g)}$ $\Delta_r H^\circ = -98,19 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- (4) $\text{N}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO (g)}$ $\Delta_r H^\circ = 180,58 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- A. L'équilibre (1) se déplace dans le sens direct quand la température augmente.
- ~~B. L'équilibre (1) se déplace dans le sens direct quand la pression augmente.~~
- ~~C. L'équilibre (2) se déplace dans le sens direct quand la pression augmente.~~
- D. L'équilibre (3) se déplace dans le sens indirect quand la température augmente.
- E. L'équilibre (4) se déplace dans le sens indirect quand la température augmente.

Question n°11 On considère l'équilibre suivant



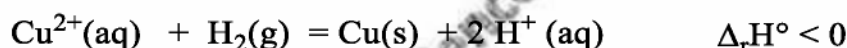
On donne les enthalpies molaires standard à 298 K : $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = -75 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_2\text{CO}) = -62 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3) = -217 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Indiquer la proposition correcte concernant l'enthalpie standard.

- A. $\Delta_r H^\circ = -217 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- B. $\Delta_r H^\circ = -80 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- C. $\Delta_r H^\circ = -62 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- D. $\Delta_r H^\circ = +62 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- E. $\Delta_r H^\circ = -10 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

2018

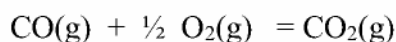
Question n° 12 Quelle contrainte peut-on appliquer au système suivant pour provoquer un déplacement d'équilibre dans le sens direct ?



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

- A. A température constante, il faut diminuer la pression.
- B. A pression constante, il faut augmenter la température.
- C. A température et pression constantes, il faut ajouter Cu(s).
- D. A température et pression constantes, il faut augmenter l'acidité de la solution.
- E. A température et pression constantes, il faut dissoudre du CuSO₄.

Question n° 13 Soit l'équilibre ci-dessous en phase gazeuse à 300 K :



Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à 300 K lorsque $P_{\text{O}_2} = 5 \text{ bar}$, $P_{\text{CO}} = 0.5 \text{ bar}$, $P_{\text{CO}_2} = 2 \text{ bar}$.

Données : $\Delta_f H^\circ_{\text{CO}(\text{g})} = -100 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2(\text{g})} = -400 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $S^\circ(\text{O}_2) = S^\circ(\text{CO}) = S^\circ(\text{CO}_2) = 200 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $RT \ln 10 = 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Indiquer la proposition exacte

- A. -300 kJ/mol.
- B. -240 kJ/mol.
- C. -270 kJ/mol.
- D. -60 kJ/mol.
- E. 300 kJ/mol.