

Données

Conductivités ioniques molaires λ à 25 °C

	H_3O^+	HO^-	F^-
$\lambda \text{ (S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	349.85×10^{-4}	198.5×10^{-4}	55.4×10^{-4}

Réaction acides-bases en solution aqueuse :

$$\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \text{ [relation de définition du pH] ;}$$

$\text{AH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ [réaction d'un acide $\text{AH}(\text{aq})$, impliqué dans un couple acide / base $\text{AH}(\text{aq})/\text{A}^-(\text{aq})$, avec l'eau, dont l'équation bilan est caractérisé par une constante d'équilibre K_A];

$\text{p}K_A = -\log K_A$ [relation de définition du $\text{p}K_A$, associé à la constante d'équilibre K_A caractérisant la dissociation d'un acide dans l'eau] $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$, avec $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ le dioxyde de carbone dissous $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2(\text{aq})$

Masses molaires M :

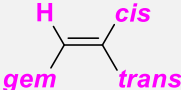
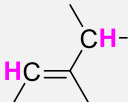
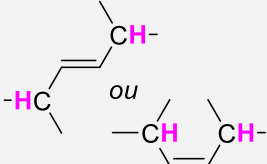
$$M(\text{Hb}) = 1.6 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ [pour l'hémoglobine] ;}$$

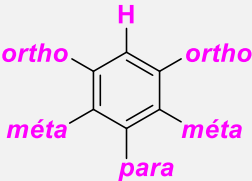
Données spectrales :

- **RMN ^1H (spectroscopie de résonance magnétique du proton)** : Gammas de déplacement chimique δ

	$\text{CH}_3 - \text{C}$	$-\text{CH}_2 - \text{CO} -$	$\text{R} - \text{COOCH} -$	$-\text{CH}_2\text{OR}$	CH aromatique	$\text{R} - \text{CHO}$
$\delta \text{ (ppm)}$	0.9 – 1.1	2.0 – 3.0	3.7 – 4.5	4.7 – 6.2	6.8 – 7.9	9.5 – 10.2

- **RMN ^1H (spectroscopie de résonance magnétique du proton)** : Constante de couplage scalaire J (en hertz) [D'après N. Platzer, *Constantes des spectres RMN*, Tech. ingé K1005 V1, 1998]

				
2J	3J		4J	5J
$J_{gem} = 0 \text{ à } 3.5 \text{ Hz}$	$J_{cis} = 6 \text{ à } 14 \text{ Hz}$	$J_{trans} = 11 \text{ à } 18 \text{ Hz}$	0.5 à 2.0 Hz	1 à 2 Hz
	Les valeurs décroissent dans les deux cas lors de l'introduction de substituants électroattracteurs.			

		
3J	4J	5J
$J_{ortho} = 7 \text{ à } 10 \text{ Hz}$	$J_{méta} = 2 \text{ à } 3 \text{ Hz}$	$J_{ortho} = 1 \text{ Hz}$

- **IR (spectroscopie infrarouge)** : Nombres d'onde σ de vibrations de quelques groupes fonctionnels

	OH libre	OH lié	CH aromatique	CH alcane	$\text{C} = \text{O}$ aldéhyde conjugué
$\sigma \text{ (cm}^{-1})$	3 600	3 300 – 3 550	3 030 – 3 075	2 910 – 2 970	1 700 – 1 720

	$\text{C} = \text{O}$ ester saturé conjugué	$\text{C} = \text{O}$ cétone conjugué	$\text{C} = \text{C}$ alcène	$\text{C} = \text{C}$ aromatique
$\sigma \text{ (cm}^{-1})$	1 715 – 1 730	1 685 – 1 705	1 640 – 1 690	1 465 – 1 600

Nom et prénom de l'élève :

Consignes

Ce DM *facultatif* est à rendre pour le lundi 08/12/25.

Si vous le rendez, proposer une copie commune à un binôme d'élèves, dont les deux noms seront indiqués sur la copie. Chercher chacun seul-e les solutions aux exercices, puis mettre en commun et se répartir la rédaction au propre. L'écriture de chacun des deux membres du binôme doit apparaître sur la copie rendue.

Limiter l'usage d'internet et ne pas répondre si aucune des deux personnes du binôme n'a su répondre : ne doivent être proposées dans la copie que des réponses émanant des membres du binôme et comprises par chacun de ses membres.

Toute copie proposant des résultats dont il apparaît qu'ils sont recopiés d'un autre travail ou issus d'internet sans avoir été assimilés et reformulés par vos soins, ne sera pas corrigée. En particulier, seules les données proposées dans l'énoncé doivent être utilisées pour répondre

Aucune bonification ne sera accordée ; seule une appréciation et une annotation du travail sera réalisée par l'enseignant.

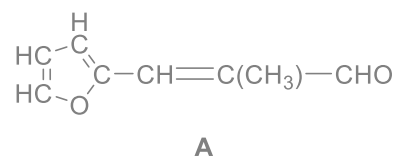
Je relèverai les noms des étudiants ayant proposé un travail honnête (pas forcément complet) et montrant des efforts d'apprentissage et de compréhension du cours. Cela servira de base pour la rédaction des appréciations de semestre et s'avérera particulièrement important pour montrer votre motivation et votre engagement dans les apprentissages proposés.

Laisser la première page vierge de la copie pour les commentaires du correcteur.

I Autour des isomères de formule brute $C_8H_8O_2$

I(a) Autour du 3-(2-furyl)-2-méthylacryaldéhyde

Un isomère de formule brute $C_8H_8O_2$ est le 3-(2-furyl)-2-méthylacryaldéhyde. Sa formule brute est donnée ci-contre.



- 1) **Recopier** la formule semi-développée de **A**, puis **indiquer** les groupes fonctionnels que vous reconnaissez.
- 2)
 - a. **Donner** les représentations topologiques des deux stéréoisomères de configuration du 3-(2-furyl)-2-méthylacryaldéhyde. **Préciser** la stéréochimie du centre stéréogène de cette molécule, **en justifiant** la détermination du descripteur stéréochimique pour l'un de deux stéréoisomères.
 - b. **Définir** le concept de chiralité. **Préciser** si la molécule étudiée est chirale.
 - c. **Préciser** la relation de stéréoisomérisation de configuration entre les deux molécules précédemment dessinées.
- 3) La réduction de la fonction aldéhyde de **A** conduit à l'alcool **B**, les autres groupements fonctionnels restant inchangés par cette transformation.
 - a. **Indiquer** si **A** et **B** sont isomères et, le cas échéant, **préciser** la relation d'isomérisation entre ces deux composés.
 - b. **Préciser** le nombre de stéréoisomères de configuration de **B**. **Justifier**.

I(b) Éluclidation structurale

On cherche à déterminer la représentation topologique d'un autre isomère de formule brute $C_8H_8O_2$. Des analyses spectroscopiques IR et RMN du proton ont été menées sur un échantillon de **C** pur.

- 1)
 - a. **Calculer** le nombre d'insaturation de **C** à partir de sa formule brute.
 - b. **Valider** le résultat en le comparant avec le nombre d'insaturations de **A**.
- 2) Le spectre IR du composé **C** présente les quatre bandes caractéristiques suivantes (en cm^{-1}): 3 035, 2 911, 1 702, 1 601. **Attribuer** les bandes de vibrations correspondant à ces valeurs.
- 3) Le spectre RMN 1H (à 500 MHz) dans le chloroforme deutéré $CDCl_3$ est donné ci-contre. **Analyser** le spectre en remplissant le tableau suivant, qui sera rempli sur votre copie.

δ (ppm)	Multipli- cité	Intégra- tion du signal	Attribu- tion	Com- men- taires

- 4) **En déduire** la structure du composé **C**.

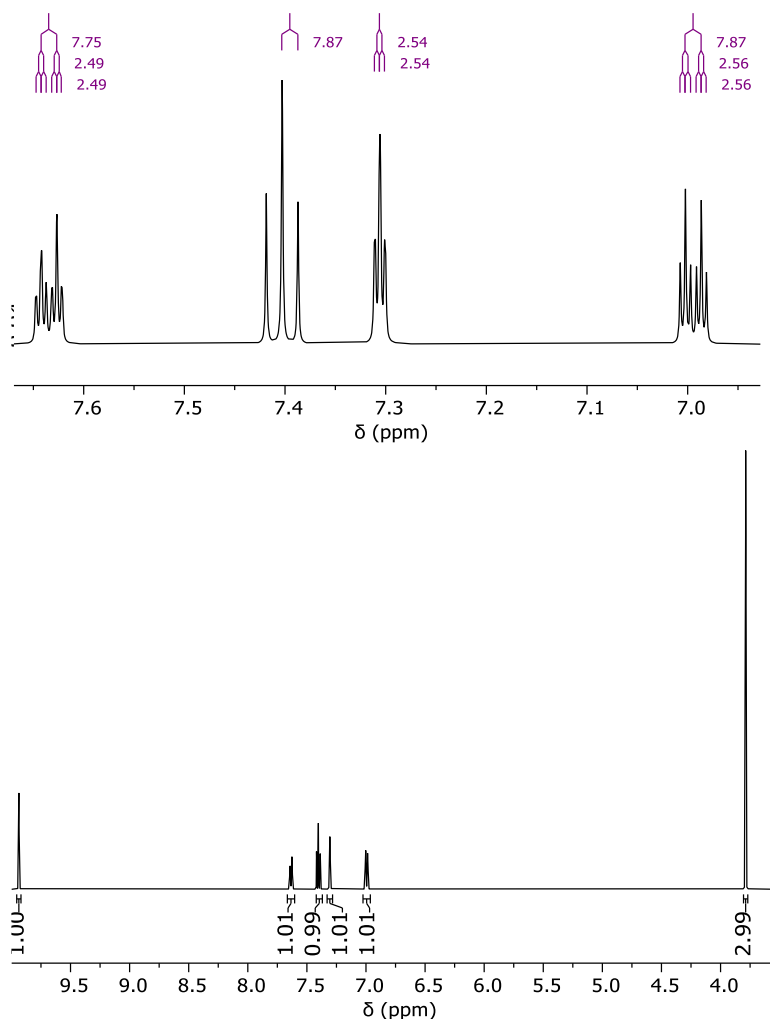
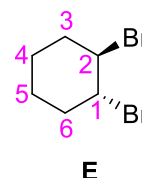
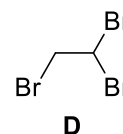


Figure 1 | Spectre RMN du proton (500 MHz) du composé **C** dans $CDCl_3$

II Étude particulière de deux bromoalcanes

- 5)
 - a. **Nommer** le composé **D** ci-contre.
 - b. **Représenter** en projection de Newman (selon l'axe de la liaison carbone-carbone) les conformations particulières de la molécule **D** ci-contre. **Identifier** les conformères. **Rappelez** l'ordre de grandeur d'une barrière rotationnelle dans les cas courants (rotation autour d'une liaison simple carbone-carbone peu encombrée stériquement).
 - c. **Représenter** l'allure de la courbe de variation de l'énergie potentielle de la molécule en fonction de l'angle dièdre de torsion (à définir soigneusement) pour des rotations autour de l'axe C-C. **Expliquer** les différences d'énergie entre les conformations.
- 6)
 - a. **Nommer** le composé **E** ci-contre.
 - b. **Donner**, en justifiant, la configuration de chaque carbone asymétrique de **E**, en respectant la numérotation introduite.
 - c. Combien de stéréoisomères de configuration du composé **E** peut-on envisager ? Les **représenter** et **donner** leur relation de stéréoisomérisation. **Préciser** s'ils sont chiraux.



III Transport de dioxygène dans le sang

Dans l'organisme, l'hémoglobine du sang permet le transport du dioxygène des poumons vers les organes. On étudie par la suite un modèle simplifié des transformations chimiques liées à ce transport. Le sang est assimilé à une solution aqueuse. Une sous-unité constitutive de l'hémoglobine sera notée $\text{Hb}(aq)$ et le dioxygène dissous dans le sang $\text{O}_2(aq)$.

Au niveau des poumons, une sous-unité d'hémoglobine Hb fixe une molécule de dioxygène O_2 pour donner une sous-unité d'oxyhémoglobine HbO_2 . L'équation de la réaction associée à la transformation chimique est : $\boxed{\text{Hb}(aq) + \text{O}_2(aq) \rightleftharpoons \text{HbO}_2(aq)}$ ❶ avec $K_1^\circ = 3.0 \times 10^5$ à la température d'étude.

- 7) À l'état initial, on suppose qu'un volume $V = 100 \text{ mL}$ de sang contient une masse $m = 15 \text{ g}$ de sous-unités d'hémoglobine et une concentration initiale en dioxygène dissous égale à $[\text{O}_2]_i = 9.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. **Calculer la concentration finale en sous-unités d'oxyhémoglobine dans le sang. En déduire le taux d'avancement de cette réaction.**
- 8) Ce volume V de sang arrive au niveau des tissus des organes. À ce stade une partie du dioxygène dissous est absorbée par les tissus, faisant ainsi chuter la concentration en dioxygène dans le sang jusqu'à une valeur $[\text{O}_2] = 3.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les autres concentrations sont supposées inchangées. **Prévoir le sens d'évolution du système.**
- 9) Au cours d'un effort, du dioxyde de carbone est formé au niveau des muscles et se dissout dans le sang.
 - a. **Écrire** l'équation, notée ❷, de la réaction associée à la transformation entre le dioxyde de carbone dissous et l'eau.
 - b. **Expliquer** pourquoi la dissolution du dioxyde de carbone provoque une diminution du pH sanguin en l'absence d'autres réactions.
 - c. Chez l'être humain, le pH du sang est compris dans des limites très étroites : 7.36 à 7.42. D'autre part, l'oxyhémoglobine peut réagir avec les ions oxonium selon l'équation : $\text{HbO}_2(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq) \rightleftharpoons \text{O}_2(aq) + \text{HbH}^+(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$ ❸. **Montrer** que les ions H_3O^+ produits par la réaction d'équation ❷ permettent la libération du dioxygène nécessaire à l'effort musculaire, tout en limitant la variation de pH liée à la dissolution de CO_2 .
- 10) La combustion d'une substance contenant du carbone produit du monoxyde de carbone dans certaines conditions, par exemple dans les poêles ou fourneaux mal aérés, ou dans la fumée de cigarettes. L'équation associée à la réaction entre le monoxyde de carbone et une sous-unité d'hémoglobine s'écrit : $\text{Hb}(aq) + \text{CO}(aq) \rightleftharpoons \text{HbCO}(aq)$ ❹ avec $K_4^\circ = 7.5 \times 10^7$. Le tableau suivant donne les effets sur l'organisme associés aux valeurs du rapport des concentrations à l'équilibre :

$\frac{[\text{HbCO}(aq)]_{eq}}{[\text{Hb}(aq)]_{eq}}$	de 1.1×10^4 à 2.6×10^4	de 2.6×10^4 à 2.6×10^5	supérieur à 2.6×10^5
Effets	Maux de tête	Intoxication grave	Mort rapide

L'analyse du sang d'une personne ayant respiré de l'air pollué par du monoxyde de carbone a révélé une concentration en monoxyde de carbone dissous dans le sang égale à $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. **Préciser** quels sont les effets ressentis par la personne.

- 11) Au sein de l'organisme il y a donc compétition entre le dioxygène et le monoxyde de carbone pour se fixer sur l'hémoglobine (équations ❶ et ❹). On atteint un état d'équilibre correspondant à l'équation : $\text{HbO}_2(aq) + \text{CO}(aq) \rightleftharpoons \text{HbCO}(aq) + \text{O}_2(aq)$ ❺. **Déterminer** l'expression de la constante d'équilibre K_5° associé à l'équation ❺ à partir de K_1° et de K_4° .
- 12) Une personne empoisonnée au monoxyde de carbone est placée dans un caisson hyperbare dans lequel on impose une concentration élevée en dioxygène, permettant ainsi d'augmenter la concentration de dioxygène dissous dans le sang. **Expliquer** qualitativement l'action du caisson hyperbare.

IV Détermination conductimétrique du pKa

La conductivité d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique HF à $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ vaut $\sigma = 0.92 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 25°C . En **déduire** le pK_A du couple acido-basique HF/F^- .