

Préparation aux IChO 2021

TD de cinétique et chimie des solutions

Exercice 1 (cinétique) : Mutarotation du glucose

Les oses présentent deux formes possibles, α ou β , comme par exemple pour le glucopyranose en Figure 1. On souhaite étudier l'équilibre entre ces deux isomères donnés ci-dessous. Pour étudier cette réaction, on introduit dans une fiole jaugée de 100 mL, 60 mL d'eau puis 10 g de α -glucopyranose cristallisé, noté α dans la suite. On agite jusqu'à dissolution complète. Puis on ajoute 10 mL d'acide chlorhydrique, qui jouera le rôle de catalyseur, à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. On complète alors la fiole jusqu'au trait de jauge. On note C_0 la concentration totale en glucopyranose. On note x la concentration en la forme β . On donne les pouvoirs rotatoires spécifiques: $[\theta]_{\alpha}=20,2 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$ et $[\theta]_{\beta}=3,37 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$.

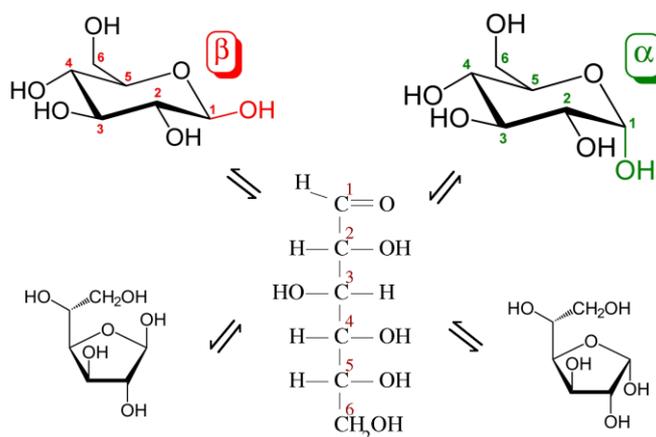


Figure 1: Équilibre d'isomérisation des deux formes du glucopyranose

1. Donner la relation d'isomérisation entre les deux formes citées.
2. Expliquer l'ordre des additions dans la fiole jaugée.
3. A quel moment la réaction démarre-t-elle selon vous ?
4. La réaction de mutarotation peut être étudiée par polarimétrie. Expliquer pourquoi. Donner l'expression de l'angle de rotation θ mesuré par polarimétrie.
5. On précise que la cuve de polarimétrie fait 20cm de long. On indicera par un 0 une grandeur à l'état initial et par eq une grandeur à l'équilibre. Calculer alors $\frac{\theta - \theta_{eq}}{\theta_0 - \theta_{eq}}$ en fonction de x et x_{eq} .
6. Calculer x_{eq} en utilisant des données du tableau en fin d'exercice.
7. Exprimer la vitesse d'apparition de la forme β en fonction de x , C_0 , k_1 et k_{-1} .

8. En déduire l'équation différentielle vérifiée par x et la mettre sous la forme : $a * \frac{dx}{dt} + x = b$.

Préciser a et b .

9. Montrer qu'une fonction du type $x = \frac{kl}{kl+k-l} C_0 + C \exp(-(kl + k - l) * t)$ est solution de l'équation différentielle et en déduire la constante C . En déduire la régression linéaire à effectuer pour trouver. Déterminer ainsi cette constante grâce au tableau de données

10. En déduire la valeur des constantes de vitesse.

Temps (min)	2	5	10	15	30	60	inf
$\theta(^{\circ})$	21.9	21.1	19.9	18.8	16.3	13.2	10.1

Exercice 2 (chimie des solutions, acide/base) : annales 2018

Régulation du pH et fixation du dioxygène en milieu biologique :

Le contrôle du pH est très important dans un grand nombre de réactions chimiques en milieu aqueux, et en particulier en milieu biologique. Par exemple, le pH du sang est maintenu à 7,4 chez l'homme : un écart en dehors de la gamme 7–7,8 peut entraîner la mort. Il est donc nécessaire de faire intervenir des systèmes qui régulent le pH du milieu. De tels systèmes sont appelés systèmes tampons : le plus important est le tampon carbonate.

Tampon carbonate :

On s'intéresse au système faisant intervenir les espèces $\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ et $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$. Les pK_a des couples associés sont $\text{pK}_{a1}(\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})) = 6,1$ et $\text{pK}_{a2}(\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) = 10,3$.

1. En considérant une concentration en ions hydrogénocarbonate $[\text{HCO}_3^-] = 24 \text{ mmol/L}$ et une concentration en dioxyde de carbone dissous $[\text{CO}_2] = 1,2 \text{ mmol/L}$, calculer la valeur du pH sanguin. Au cours d'un effort prolongé, il y a production d'acide lactique dans le sang, qui induit une augmentation de l'acidité et donc de la concentration en ions H_3O^+ . Considérons un apport d'ions H_3O^+ de $2,0 \text{ mmol/L}$.

2. En gardant le même état initial qu'à la question 1, calculer la nouvelle valeur du pH résultant de l'effort. Commenter.

Le dioxyde de carbone dissous dans le sang est en fait en équilibre avec le dioxyde de carbone gazeux présent dans les poumons : $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{aq})$

Le tampon carbonate intervient donc en système ouvert.

3. En considérant une élimination par voie respiratoire du dioxyde de carbone formé au cours de ce même effort, calculer la valeur du pH. Commenter.

L'aptitude d'une solution tampon à maintenir le pH à peu près constant lors de l'apparition d'ions H_3O^+ ou HO^- est appelée pouvoir tampon τ . Il est inversement proportionnel à la variation ΔpH qui résulte de l'addition Δc d'ions H_3O^+ ou HO^- .

Le pouvoir tampon est donné par l'expression :

$$\tau = \left| \frac{\Delta c}{\Delta pH} \right|$$

4. À l'aide des réponses aux questions précédentes, calculer le pouvoir tampon du système carbonate, fermé et ouvert.

Pouvoir tampon de l'hémoglobine :

L'hémoglobine (M_{hémoglobine} = 65493 g·mol⁻¹) est une macromolécule biologique connue principalement pour sa capacité à stocker et transporter le dioxygène dans le sang et qui lui donne sa couleur rouge vif. Cette protéine joue en réalité un rôle multiple et notamment celui de contrôler le pH sanguin, malgré sa concentration relativement faible dans le sang (150g/L). Chaque hémoglobine possède 38 sites acido-basiques indépendants permettant d'échanger des protons en grand nombre avec le milieu. Ces sites sont constitués d'un acide aminé particulier appelé histidine, engagé dans un couple de pK_A = 6,9.

5. Calculer le pouvoir tampon de l'hémoglobine et le comparer à celui du tampon carbonate en système ouvert. On considérera une solution initiale de pH = 7,4 et un apport en ions H₃O⁺ de 2,0 mmol/L.

Exercice 3 (cinétique, chimie des solutions) : annales 2020

1.1 Temps caractéristique d'un système en équilibre

Nous étudierons ici une transformation modèle d'équation :



où k_1 et k_{-1} correspondent respectivement aux constantes de vitesse des actes élémentaires $A \rightarrow B$ et $B \rightarrow A$.

Ce modèle peut décrire des équilibres acido-basiques :



ou encore l'échange d'un noyau hydrogène entre deux isomères, comme représenté sur la figure 1.

Il s'agira dans cette partie d'établir le temps caractéristique de la réaction 1.

On considère un système initialement à l'équilibre. Si ce système subit une légère perturbation, du fait par exemple de la fluctuation des valeurs des concentrations par rapport aux valeurs définies par la condition d'équilibre, il va évoluer pour réatteindre l'état d'équilibre. Le temps caractéristique afférent à ce retour à l'équilibre est appelé temps de relaxation. L'obtention de l'expression de ce temps caractéristique consiste à étudier l'évolution du système de l'état perturbé vers l'état d'équilibre. On supposera par la suite que la concentration en A a augmenté de $\delta[A]$.

1. Établir l'équation différentielle régissant l'évolution de la concentration en A en fonction des concentrations [A] et [B].

2. Exprimer la concentration en B au temps t en fonction des concentrations initiales en A et B (notées respectivement $[A]_0$ et $[B]_0$) ainsi que de la concentration en A au temps t . Écrire l'équation différentielle établie à la question 1 uniquement en fonction de la concentration en A au temps t , des concentrations initiales $[A]_0$, $[B]_0$ ainsi que des constantes de vitesses k_1 et k_{-1} .
3. Déterminer l'expression du temps caractéristique noté τ_e de retour à l'équilibre. Une représentation graphique pourra être employée mais la résolution de l'équation différentielle n'est pas indispensable.

2 Mesurer un pK_A par RMN

Dans cette partie, on établira une méthode de mesure de constante d'acidité par RMN. La réaction chimique étudiée s'écrit donc :



On s'intéressera particulièrement aux noyaux hydrogène non acides des molécules A et B, c'est-à-dire les protons ne participant pas à la réaction acido-basique. Du fait de la réaction chimique, un noyau dans la molécule A, noté H_A devient un noyau H_B dans la molécule B et n'a pas nécessairement le même déplacement chimique dans les deux molécules du fait d'environnements électroniques potentiellement différents (cf figure 1).

Dans la suite du sujet, l'échange est de type rapide (cf document 4). Ainsi, on rappelle que seul un pic est observé pour le proton H_A et le proton H_B , au déplacement chimique donné par :

$$\delta = p_A \delta_A + p_B \delta_B$$

avec p_A et p_B les proportions en molécules A et B, et δ_A et δ_B les déplacements chimiques respectifs associés aux noyaux H_A et H_B .

11. Montrer que :

$$pH = pK_A + \log \frac{\delta - \delta_A}{\delta_B - \delta} \quad (9)$$

Par la suite, on pourra utiliser l'équation 9 sans démonstration.

12. Pour quelle valeur du déplacement chimique $pH = pK_A$?

2.2 Mesure de quelques constantes d'acidité par RMN

En 2008, l'équipe de SYKES détermina le pK_A de quelques molécules utilisées en RMN pour étudier des biomolécules (protéines et acides nucléiques par exemple). L'intérêt de cette méthode, comme nous le verrons dans la partie suivante, est qu'elle permet de déterminer de façon précise un pH dans une solution de biomolécules sans avoir à utiliser de pH-mètre, pratique qui nécessite en général un volume trop grand pour pouvoir être utilisé dans des études de biomolécules. Les mesures de cette étude sont présentées sur la Figure 7.

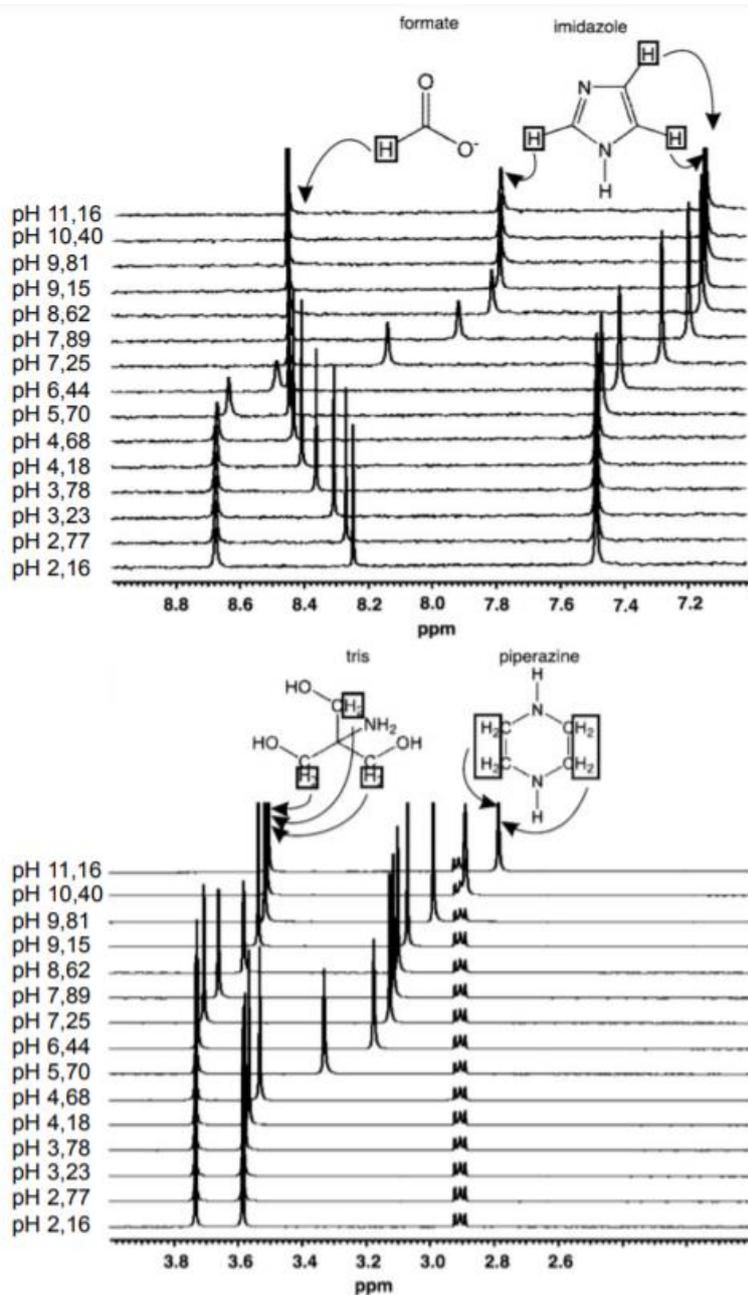


FIGURE 7 – Titrage pH-métrique de quelques composés. Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés à 500 MHz à la température de 30 °C. Les composés sont dissous à une concentration finale de $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans une solution de KCl dans l'eau à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le triplet à 2,9 ppm correspond à une référence de déplacement chimique (le DSS : acide 4,4-diméthyl-4-silapentane-1-sulfonique).

13. Justifier le choix de l'équipe de SYKES d'étudier les quatre composés présentés sur la figure 7.

On se focalisera dorénavant sur le cas de l'imidazole. On numérotera les noyaux hydrogène comme indiqué sur la figure 8.

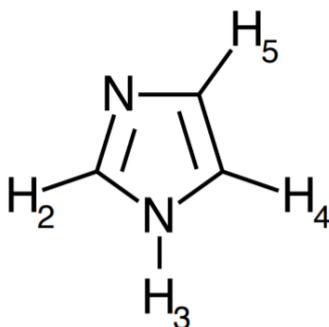


FIGURE 8 – Structure de l'imidazole.

14. Représenter le couple acide-base de l'imidazole. Justifier.
15. Quelle(s) information(s) l'évolution des valeurs des déplacements chimiques relatifs aux noyaux H₂ ou {H₄,H₅} fournit-elle ? On justifiera notamment l'équivalence chimique des protons H₄ et H₅.
16. Déterminer graphiquement le pK_A de l'imidazole en utilisant l'évolution du déplacement chimique des protons H₄ et H₅. On prendra soin d'indiquer la méthode utilisée.
17. La valeur de pK_A reportée dans l'étude pour l'imidazole est de 7,08. Expliquer pourquoi l'imidazole fait un bon indicateur de pH dans le cadre de l'étude de biomolécules.

3 Mesurer le pK_A d'un acide aminé dans une protéine

Remarque

La résolution de la suite du problème ne nécessite aucune connaissance de biologie.

Dans une étude publiée en 2013, l'équipe de SYKES utilise la méthodologie présentée dans la partie 2 afin de déterminer les constantes d'acidité de quelques acides aminés au sein d'une protéine, en particulier d'une Histidine (H162) dont la structure est présentée Figure 9.

L'approche consiste à diluer la protéine d'intérêt dans un tampon contenant l'imidazole comme indicateur pH-métrique. Les déplacements chimiques des noyaux hydrogène de l'imidazole vont servir à mesurer le pH de façon précise, ce qui permet par la suite d'obtenir une valeur précise du pK_A des acides aminés de la protéine.

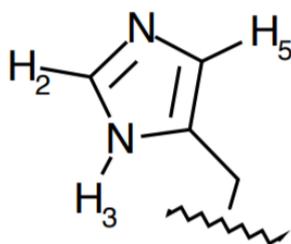


FIGURE 9 – Structure de l'histidine. Seule la chaîne latérale de l'acide aminé est représentée.

La série de spectres présentée en Figure 10 correspond au titrage pH-métrique de la protéine d'intérêt. Nous allons dans un premier temps déterminer le pH de chaque spectre puis le pK_A de l'histidine H162.

18. Le tampon contient de l'imidazole en grande quantité (10^{-2} mol · L⁻¹), la protéine est à une concentration de 8×10^{-4} mol · L⁻¹, dans l'eau). Indiquer les déplacements chimiques de ses protons sur les spectres de pH le plus acide et le plus basique. Expliquer les différences éventuelles avec les déplacements chimiques observés dans la partie 2.

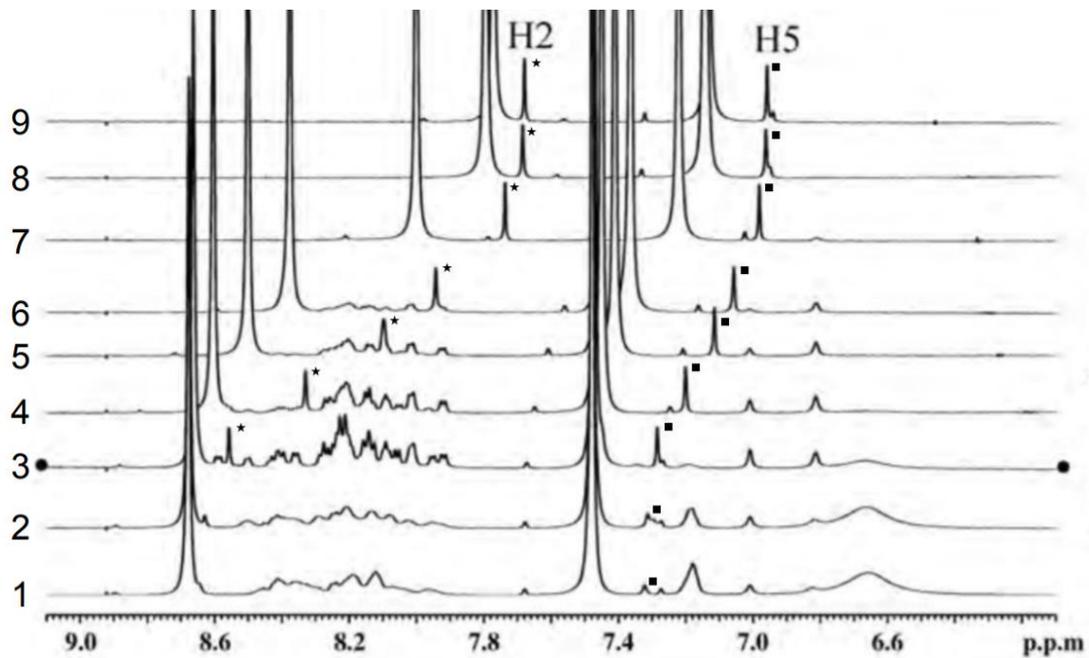


FIGURE 10 – Titrage pH-métrique de la protéine dans un tampon contenant de l'imidazole. Les signaux des protons H_2 et H_5 de l'histidine H162 sont indiqués, quand cela est possible, respectivement par une étoile et un carré placé à droite du pic. Les spectres ont été enregistrés à 500 MHz à une température de 30 °C. La numérotation des spectres est une fonction croissante du pH.

19. Remplir le tableau suivant donnant le pH et le déplacement chimique du proton H_4 de l'imidazole pour chaque spectre, quand cela est possible. On déterminera le pH le plus précisément possible.

spectre	1	2	3	4	5	6	7	8	9
δ		8,68	8,66			8,18		7,80	
pH	<5,43	<5,43	5,43			7,18		8,72	>8,72

20. Déterminer graphiquement le pK_A en utilisant la feuille de papier millimétré fournie. On prendra soin de laisser une trace du travail effectué.