

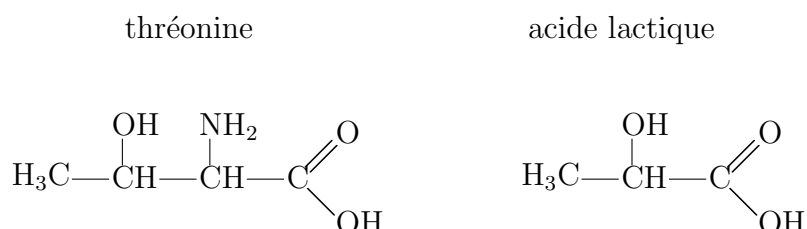
CHIMIE

Durée: 2 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

I. Catabolisme de la thréonine

En présence d'enzymes spécifiques, le catabolisme de la thréonine conduit à l'acide lactique. On se propose d'étudier certaines étapes de ce catabolisme.



- I.1.a.** Donner le nom (en nomenclature systématique) de la thréonine et de l'acide lactique.
- I.1.b.** Représenter la projection de Fischer de la L-thréonine correspondant à la molécule dans laquelle les carbones asymétriques ont les configurations absolues 2S et 3R.
- I.1.c.** En déduire la projection de Fischer de la D-thréonine. Par quelle technique expérimentale pourrait-on distinguer deux solutions équimolaires de D ou de L-thréonine ?
- I.2.** Au cours de la première étape, la thréonine est transformée en acide 2-amino-3-oxobutanoïque.
- I.2.a.** Dans quel type de réactions petit-on classer cette étape ?
- I.2.b.** Proposer un réactif chimique utilisé habituellement pour ce type de réactions. Y-a-t-il un risque à l'utiliser avec la thréonine ? (Justifier brièvement la réponse).
- I.3.** Au cours de la deuxième étape, on obtient la 1-aminopropan-2-one.
- I.3.a.** Ecrire sa formule semi-développée.
- I.3.b.** Quel type de réaction a-t-on réalisé ? Proposer un mécanisme en milieu basique.
- I.3.c.** Proposer deux tests qui permettraient de mettre séparément en évidence les fonctions chimiques présentes dans la 1-aminopropan-2-one : préciser les réactifs et les produits obtenus.
- I.4.** L'étape suivante passe par l'imine $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}=\text{NH}$ hydrolysée en $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CHO}$.
- I.4.a.** A quel type de réaction appartient la transformation de l'amine en imine ?
- I.4.b.** Proposer un mécanisme pour l'hydrolyse de l'imine en milieu acide.
- I.5.** La dernière étape est réalisée en milieu biologique grâce au glutathion symbolisé par la formule $G-SH$. On propose le mécanisme suivant : la fonction thiol attaque l'aldéhyde puis la migration d'un ion hydrure conduit au thioester de l'acide lactique. Le thioester redonne par hydrolyse l'acide lactique et le glutathion. Ecrire les différentes étapes du mécanisme.
- I.6.** L'acide lactique est synthétisé industriellement pour fabriquer des polymères résorbables. Quelle fonction chimique ce polymère possède-t-il ? Ecrire son motif. Justifier le mot de résorbable sachant que le polymère sert à faire des agrafes utilisées en chirurgie gynécologique ou urologique.

II. Dosage d'une solution d'hydroxyde de sodium par de l'acide lactique

$$PK_a(\text{H}_3\text{C}-\text{CHOH}-\text{COOH}/\text{H}_3\text{C}-\text{CHOH}-\text{COO}^-) = 3,8$$

$$pK_e = 14$$

Une solution de 100,0 mL d'hydroxyde de sodium est dosée par une solution d'acide lactique de concentration égale à 0,100 mol.L⁻¹. Le dosage est suivi en mesurant le pH de la solution. Un saut de pH important est observé quand on a versé 20,0 mL d'acide lactique.

II.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction; calculer la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium.

II.2. Quelles électrodes utilise-t-on ? (Aucun détail technologique n'est demandé).

II.3. Calculer le pH de la solution quand on a versé les volumes d'acide lactique suivants : $V_1=0$ mL, $V_2=10,0$ mL, $V_3=20,0$ mL et $V_4=25,0$ mL. Justifier brièvement les formules éventuellement utilisées. On admet qu'on peut négliger l'influence de la dilution. On rappelle que $2 = 10^{0,3}$.

II.4. Tracer l'allure de la courbe obtenue.

II.5. Tracer sur le même graphe l'allure de la courbe obtenue si on dilue l'hydroxyde de sodium et l'acide lactique dans un facteur 10. (Aucun calcul supplémentaire n'est attendu; il s'agit simplement de noter qualitativement les modifications).

II.6. Indiquer le volume d'acide lactique qu'il faut verser pour avoir une solution dont l'effet tampon est maximal.

III. Dosage d'une solution de lactate

Données à 298 K, E° est le potentiel standard d'oxydo-réduction à pH = 0

$E_1^\circ(\text{pyruvate } H_3C - CO - COO^- / \text{lactate } H_3C - CHOH - COO^-) = + 0,23$ V

$E_2^\circ(NAD^+ / NADH) = - 0,11$ V $\frac{RT}{\mathcal{F} \ln 10} = 0,060$ V où \mathcal{F} = constante de Faraday

III.1.a. Ecrire les demi-équations redox correspondent aux couples pyruvate/lactate et $NAD^+ / NADH$.

III.1.b. Rappeler les définitions du potentiel d'oxydoreduction d'un couple redox, du potentiel standard à pH = 0 et du potentiel standard E° dans les conditions standard biologiques à 298 K.

III.2. En absence d'oxygène, on peut envisager un échange électronique entre les couples pyruvate/lactate et $NAD^+ / NADH$.

III.2.a. Ecrire l'équation-bilan correspondent à l'oxydation du lactate.

III.2.b. Etablir l'expression de la constante thermodynamique de la réaction en fonction des potentiels standards à pH=0 des deux couples. Calculer la valeur de la constante.

III.2.c. En déduire la valeur de la constante thermodynamique apparente de la réaction à pH=9,5. La réaction peut-elle servir de support à un dosage ? (On considère, d'un point de vue thermodynamique, que la réaction peut servir de support à un dosage si, en partant de conditions stœchiométriques, il reste moins de 1/1000 de réactifs à l'équilibre).

III.3. En pratique, on opère en présence d'un excès de semi-carbazine, composé symbolisé par A-NH₂ et réagissant avec le pyruvate comme le ferait la 2,4-dinitrophénylhydrazine. La formation d'un précipité stable entraîne le déplacement de l'équilibre (réaction entre le lactate et NAD^+). En gardant pour la semi-carbazine la formule simplifiée A-NH₂, écrire l'équation-bilan de la réaction entre le pyruvate et la semi-carbazine. Quelle doit être la valeur limite de la constante thermodynamique de cette réaction si l'on souhaite doser le lactate par NAD^+ (condition énoncée en 3.2.c. conservée) ?