



PC * 2

16 S sulfur 32,06	84 Po polonium [32,06, 32,07]	77 Ir iridium 192,22
----------------------------	--	-------------------------------

Énoncé

Devoir non surveillé de chimie 03 Transport et stockage du dioxygène

D'après ENS Ulm, PC, écrit, 2022
à travailler pour mardi 29 septembre 2026



1 Complexation du fer(II)

Données utiles à cette partie

À la température de 298 K

- Constante (globale) de formation de complexes avec le ligand éthylènediamine, de formule $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, noté *en* (pour la force ionique de $I = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (sous forme de $\log \beta$)

Complexe	$[\text{Fe}(\text{en})]^{2+}$ aussi noté C_1	$[\text{Fe}(\text{en})_2]^{2+}$ aussi noté C_2	$[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$ aussi noté C_3
Constante	$\log \beta_1 = 4,28$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3 = 9,52$

- Couleur des solutions :
 - solution aqueuse d'ion Fe^{2+} : jaune pâle ;
 - solution aqueuse d'ion $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$: mauve pâle.
- Constante d'acidité de couples acide-base (sous forme de $\text{p}K_a$)
 - couple $\text{enH}_2^+/\text{enH}^+$: $\text{p}K_{a1} = 7,6$; couple enH^+/en : $\text{p}K_{a2} = 10,7$;
 - couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$: $\text{p}K_a = \text{p}K_e = 14,0$.

Le ligand éthylènediamine, noté *en*, de formule $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ se complexe à l'ion Fe^{2+} en solution aqueuse pour former des complexes à un, deux ou trois ligands.

Le diagramme de distribution des espèces, en fonction de $\text{pen} \stackrel{\text{déf}}{=} -\log \left(\frac{[\text{en}]}{c^\circ} \right)$ est présenté figure 1.

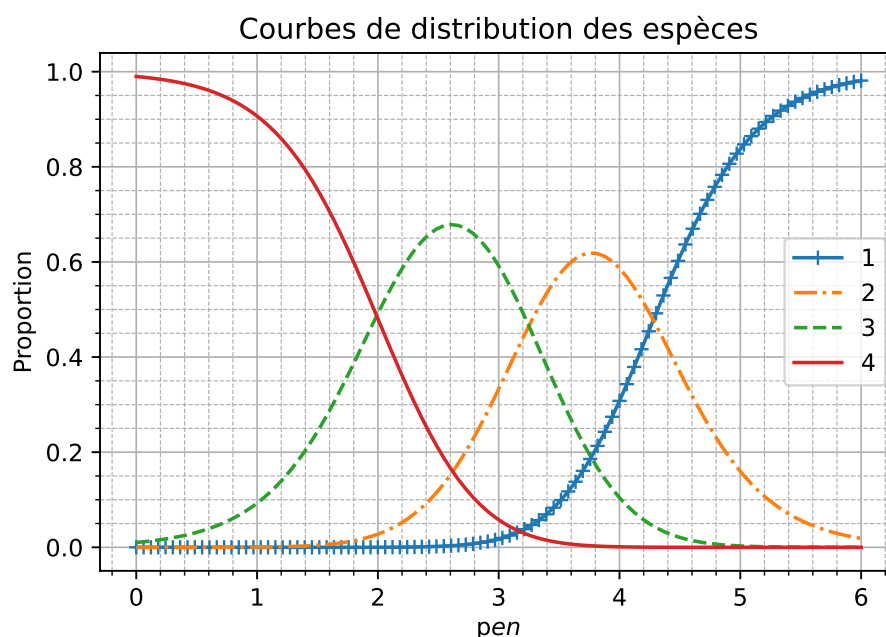


Figure 1 – Diagramme de distribution des complexes formés à partir d'ion $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et du ligand éthylènediamine

Q 1 Attribuer, en justifiant brièvement, les courbes 1, 2, 3 et 4 aux espèces correspondantes.

Q 2 Déterminer la valeur de $\log \beta_2$.

Une solution S jaune pâle (de volume $V = 1,0\text{ L}$) d'ion fer(II) de concentration $c = 10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ est réalisée. De l'éthylènediamine est ajouté en quantité de matière $n = 0,35\text{ mol}$. La solution obtenue prend une teinte mauve.

Q 3 Calculer les concentrations $[\text{C}_3]$, $[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{en}]$ dans l'état final d'équilibre en particulier en déterminant l'expression littérale de $[\text{Fe}^{2+}]$. Commenter le résultat obtenu à l'aide des courbes de distribution.

Q 4 Calculer la concentration $[\text{C}_2]$ à l'état d'équilibre final.

La solution S précédente est acidifiée par l'acide nitrique (acide fort de formule H^+ , NO_3^-) jusqu'à atteindre une valeur de pH de 3 et reprend alors une teinte jaune pâle.

Q 5 Expliquer pourquoi le diacide conjugué enH_2^{2+} de l'éthylènediamine n'a pas de propriété complexante.

Q 6 Modéliser la transformation responsable du changement de couleur de la solution par une équation de réaction adéquate.

Calculer sa constante thermodynamique d'équilibre K° .

2 Stockage et transport du dioxygène par le fer

Le stockage et le transport du dioxygène dans le sang est assuré par la myoglobine et l'hémoglobine par complexation d'un ion fer(II) par le dioxygène.

La myoglobine (**figure 2,a**) est une métalloprotéine : la partie de type protéine entoure une sous-structure appelée hème (**figure 2,b**) comprenant l'atome de fer(II), lié à quatre atomes d'azote et à la protéine. Le dioxygène (en tant que ligand) peut se lier à l'atome de fer.

L'hémoglobine (**figure 2,c**) quant à elle, est constituée de quatre sous-unité de type myoglobine.

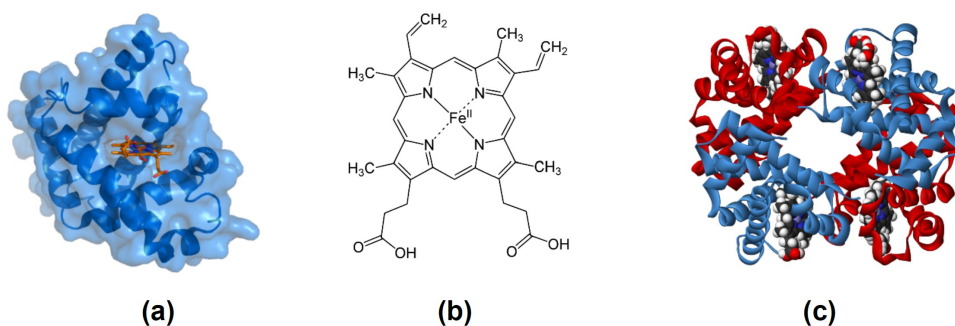
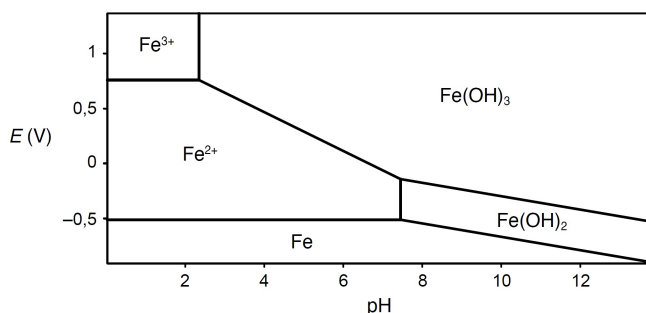


Figure 2 – Structure de la myoglobine (a), d'un hème (b) et de l'hémoglobine (c)

Données utiles pour traiter cette partie

- Diagramme potentiel-pH de l'élément fer pour une concentration de trace de $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$



Le coefficient directeur de la frontière entre Fe^{2+} et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est de 0,12 V par unité de pH.

- Potentiel standard d'oxydoréduction (à la température de 298 K) :
 - $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)) = 1,23 \text{ V}$;
 - $E^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$.
- Solubilité du dioxygène dans l'eau à la température de 37 °C : $S_{\text{O}_2} \approx 6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
- pH du sang humain : 7,4.
- Constantes d'acidité (à 25 °C) des couples associés au CO_2 (sous forme de $\text{p}K_{\text{a}}$) :
 - $\text{p}K_{\text{a}}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = \text{p}K_{\text{a}1} = 6,4$;
 - $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = \text{p}K_{\text{a}2} = 10,3$.

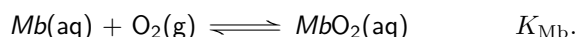
Q 7 Lors d'un effort, une personne a besoin jusqu'à 2,5 g de dioxygène par minute. En considérant que le volume moyen d'un cœur humain est de 50 mL et que seulement 80 % du dioxygène présent dans le sang est métabolisé par les muscles, estimer le nombre de battements par minute du cœur si le transport du dioxygène n'était assuré que par dissolution du dioxygène dans le sang.

Justifier soigneusement votre raisonnement, toute piste de réflexion, même non abouti sera valorisée.

Commenter le nombre de battements déterminé.

Q 8 Au vu du diagramme potentiel-pH du fer, présenté dans les données, expliquer pourquoi l'ion Fe^{2+} seul ne peut assurer le transport du dioxygène.

Le stockage du dioxygène par la myoglobine (notée Mb) est modélisé par la réaction d'équation :



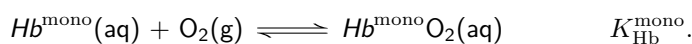
Sa constante thermodynamique d'équilibre est notée K_{Mb} .

Chaque entité d'hémoglobine transporte quant à elle jusqu'à quatre entités de dioxygène. Pour un échantillon de sang donné, modélisé comme une solution aqueuse au contact du dioxygène de l'air (par l'intermédiaire des poumons), le taux de saturation Y_{Mb} est défini comme le rapport de la quantité de myoglobine complexée (MbO_2) à la quantité totale de myoglobine.

Q 9 • Exprimer le taux de saturation Y_{Mb} à l'état d'équilibre thermodynamique en fonction de K_{Mb} , de la pression partielle en dioxygène p_{O_2} et de la pression standard p° .

- Préciser et interpréter les comportements asymptotiques de cette grandeur.
- Vérifier que l'expression trouvée correspond bien à la représentation graphique de la [figure 3](#) (courbe noire).

Les quatre sous-unités de type myoglobine de l'hémoglobine sont considérées comme étant indépendantes. Une mono oxygénation de l'hémoglobine est modélisée par la réaction d'équation :



Sa constante thermodynamique d'équilibre est notée $K_{\text{Hb}}^{\text{mono}}$.

Q 10 Préciser le comportement qui peut être attendu pour le taux de saturation Y_{Hb} de l'hémoglobine.

En réalité, le taux de saturation de l'hémoglobine suit une courbe sigmoïdale (et non hyperbolique), comme indiqué sur la [figure 3](#). De plus l'affinité de l'hémoglobine diminue lorsque le pH diminue, phénomène appelé effet BOHR.

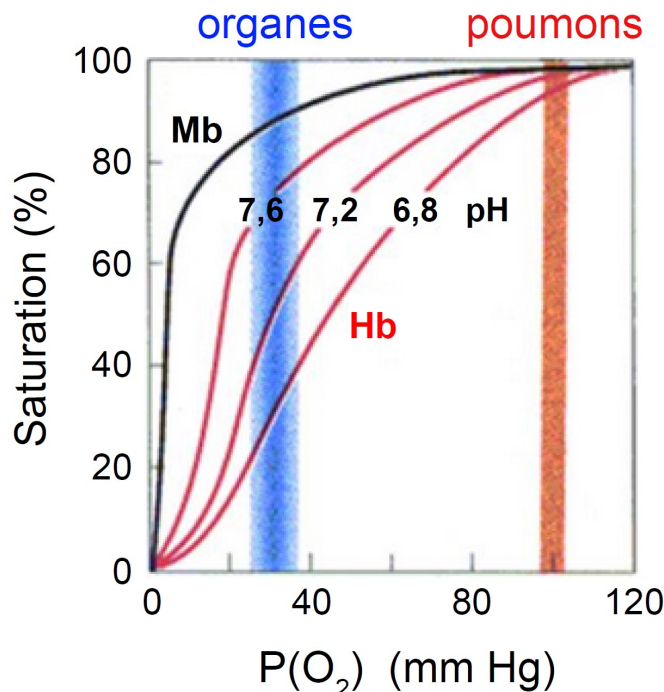


Figure 3 – Courbes de saturation de la myoglobine et de l'hémoglobine en fonction de la pression partielle en dioxygène, tracées pour différentes valeurs de pH

Q 11 Sachant que la pression partielle en dioxygène est de 30 mmHg (millimètre de mercure) au niveau des tissus et organes, et de 100 mmHg au niveau des poumons, décrire comment l'hémoglobine permet un transport efficace du dioxygène.

Q 12

- Rappeler le principal déchet produit lors de la respiration.
- Préciser l'avantage procuré par l'effet BOHR.

3 Comportement allostérique de l'hémoglobine

Nous proposons à présent de comprendre pourquoi l'affinité de l'hémoglobine diffère de celle de la myoglobine.

Une évolution sigmoïdale de l'affinité de l'hémoglobine en fonction de la pression partielle en dioxygène est observée car la fixation des quatre entités de dioxygène par entité d'hémoglobine **ne se fait pas de manière équivalente** : ce comportement est dit *allostérique*.

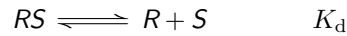
L'allostérie est définie de la manière suivante : « *c'est un mode de régulation de l'activité d'une protéine oligomérique par lequel la fixation d'une molécule effectrice en un site modifie les conditions de fixation d'une autre molécule, en un autre site distant de la même protéine* ».

Le concept d'allostérie a été formalisé par Jacques MONOD, Jeffries WYMAN et Jean-Pierre CHANGEUX dans les années 1960. Nous allons ici appliquer leur modèle à l'hémoglobine afin d'expliquer le comportement observé pour cette protéine.

L'hémoglobine est un tétramère, c'est-à-dire qu'elle présente quatre sous-unités ; on peut l'assimiler pour simplifier le modèle à un dimère de dimères. Nous raisonnerons donc pour la suite sur un seul dimère et considérerons que les résultats peuvent être généralisés à des oligomères.

Le dimère existe sous deux formes, notées R_2 pour la forme dite « relâchée », et T_2 pour la forme dite « tendue ». K_L désigne la constante thermodynamique d'équilibre entre la forme T_2 et R_2 ($T_2 \rightleftharpoons R_2$). La forme T_2 est nettement plus stable que la forme R_2 , mais seules les sous-unités R présentent une affinité pour le substrat S .

La décomplexation d'une seule sous-unité R par le substrat S est modélisée par la réaction d'équation :



dont la constante thermodynamique d'équilibre (constante de dissociation) est notée K_d (toutes les espèces sont supposées dissoutes en solution).

K_{b1} et K_{b2} désignent les constantes thermodynamiques d'équilibre pour la fixation respectivement d'une et deux entités de substrat S sur un dimère R_2 . Le modèle et les équilibres impliqués sont représentés sur la [figure 4](#).

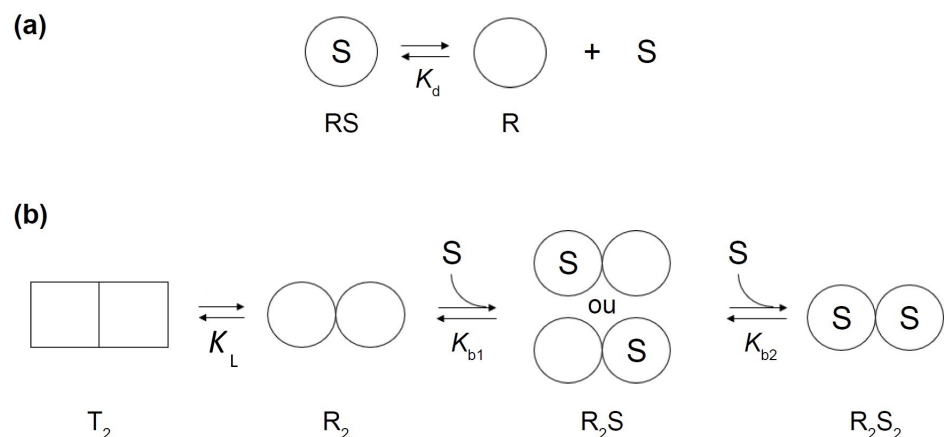


Figure 4 – (a) Équilibre de dissociation entre une sous-unité relâchée R et une entité de substrat S . (b) Équilibres à considérer entre les formes tendue T_2 et relâchée R_2 de dimère et la fixation d'un substrat S par les sous-unités sous leur conformation relâchée R

La fraction de saturation est définie comme le rapport de la quantité de substrat S fixé à la quantité totale de sites disponibles pour S **pour les unités dimères** qu'elles soient en forme relâchée ou tendue.

Q 13 Exprimer Y en fonction des concentrations des différentes espèces chimiques impliquées.

Dans les questions suivantes, on cherche à lier les constantes apparentes K_{b1} et K_{b2} à la constante de dissociation K_d . Pour cela, on pourra être amené à raisonner sur les différentes façons de former R_2S dans le sens direct, puis sur les différentes façons de former R_2S dans le sens indirect.

Q 14 • Expliquer brièvement pourquoi $K_{b1} = \frac{2}{K_d}$.
• En déduire une expression de la concentration $[R_2S]$ en fonction de $[S]$, $[R_2]$, c° (la concentration standard) et K_d .

Q 15 En suivant un raisonnement similaire, exprimer la concentration $[R_2S_2]$ en fonction de $[S]$, $[R_2]$, c° et K_d .

Q 16 En déduire une expression de la saturation Y en fonction de K_L , K_d , c° , et $[S]$.

L'expression obtenue à la question précédente est l'équation de MONOD–WYMAN–CHANGEUX pour un dimère. Elle se généralise dans le cas d'une protéine avec n protomères par :

$$Y = \frac{\frac{[S]}{c^\circ K_d} \left(1 + \frac{[S]}{c^\circ K_d} \right)^{n-1}}{\frac{1}{K_L} + \left(1 + \frac{[S]}{c^\circ K_d} \right)^n}.$$

Q 17 Vérifier que la relation trouvée à la **question 16** est compatible avec cette relation plus générale.

Q 18 Étudier et commenter le comportement asymptotique de la saturation Y dans ce modèle généralisé, lorsque la concentration en substrat $[S]$ tend vers zéro, ainsi que vers l'infini.

Il est rappelé que la forme T_2 est nettement plus stable que la forme R_2 .

Q 19

- Simplifier l'expression de la saturation Y du modèle généralisé, lorsque la constante thermodynamique d'équilibre K_L entre la forme tendue et relâchée tend vers l'infini.

- Interpréter physiquement cette situation.

Q 20 Il a été considéré ici que la forme T ne fixe pas de substrat. Déterminer si l'effet allostérique (coopératif) est conservé s'il est considéré maintenant que la forme T a une affinité pour le substrat.