



PC*2

16 S sulfur 32.06 (32.059, 32.076)	84 Po polonium	77 Ir iridium 192.22
--	----------------------	-------------------------------

Correction

Devoir non surveillé de chimie 03



D'après Agrégation interne de physique-chimie 2026

Contrôle de l'authenticité des produits vanillés
par étude du profil aromatique

Dans toute la correction, les mots-clés qui apportent des points sont en **caractères gras**.

Q 1 Chromatographie

La chromatographie est une technique de **séparation** des espèces chimiques d'un **mélange homogène**. Elle repose sur la différence d'**interactions intermoléculaires** (parfois qualifiée improprement d'affinité) entre les espèces à séparer, une **phase fixe** et une **phase mobile** qui sont de polarité et de proticité différentes.

Q 2 Combustion

La combustion de l'acide vanillique solide est modélisée par la réaction d'équation :



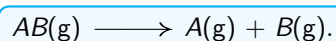
En appliquant la **loi de HESS** :

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}H^\circ &= \sum_{\text{espèces } i} \bar{\nu}_i \times \Delta_{\text{f}}H_i^\circ \\ &= (-4 \times 242 - 8 \times 394 - 8 \times 0 + 749) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -3371 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{r}}H^\circ = -3,37 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Q 3 Dissociation de liaison

• Par définition l'enthalpie de dissociation de liaison **AB** est l'enthalpie standard de la réaction d'équation :



- L'énergie de liaison est une **moyenne d'enthalpies de dissociation** sur un grand nombre d'espèces chimiques représentatives possédant la liaison **AB**.
- Les trois énergies de liaisons carbone-carbone fournies sont différentes suivant la **multiplicité de la liaison**. La liaison simple a une énergie de liaison plus faible que la liaison double (il est moins coûteux en énergie de rompre une liaison simple qu'une liaison double).

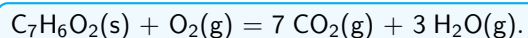
La liaison « CC aromatique » a une énergie de liaison intermédiaire : la **délocalisation électronique** des doubles liaisons affaiblit la liaison double localisée et renforce la liaison simple.

Inutile pour cette question simple d'encadrer le résultat littéral dont l'écriture est fastidieuse et n'apporte pas grand-chose à la compréhension de la réponse.

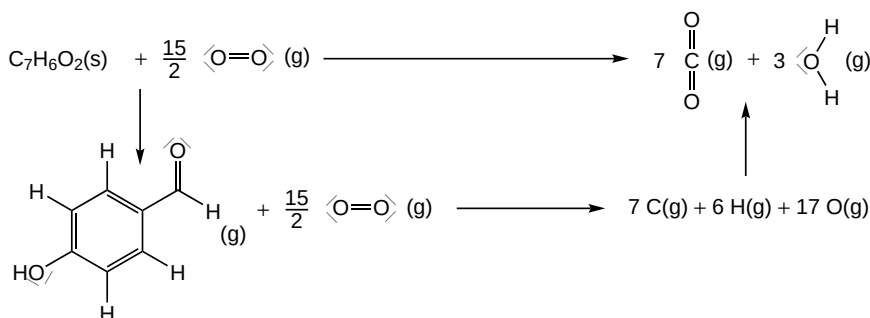
La mention des phases est indispensable.

Q 4 Combustion du 4-hydroxybenzaldéhyde solide

- La combustion du 4-hydroxybenzaldéhyde solide est modélisée par la réaction d'équation :



Le cycle de réactions suivant peut-être construit afin de déterminer l'expression de son enthalpie standard de réaction :



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{sub}} H^\circ + \frac{15}{2} D_{\text{O}=\text{O}} + D_{\text{C}=\text{O}} + D_{\text{C}-\text{O}} + 6 D_{\text{CC}_{\text{arom}}} + D_{\text{C}-\text{C}} + 5 D_{\text{C}-\text{H}} + D_{\text{O}-\text{H}} - 14 D_{\text{C}=\text{O}} - 3 \times 2 D_{\text{O}-\text{H}}$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{sub}} H^\circ + \frac{15}{2} D_{\text{O}=\text{O}} - 13 D_{\text{C}=\text{O}} + D_{\text{C}-\text{O}} + 6 D_{\text{CC}_{\text{arom}}} + D_{\text{C}-\text{C}} + 5 D_{\text{C}-\text{H}} - 5 D_{\text{O}-\text{H}}.$$

Numériquement :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \left(100 + \frac{15}{2} \times 495 - 13 \times 727 + 351 + 6 \times 505 + 350 + 5 \times 415 - 5 \times 462\right) \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -2\,142,5 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r H^\circ = -2,14 \text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

- Cette évaluation est moins précise que par les enthalpies standard de formation (grandeurs tabulées avec une grande précision) car les énergies de liaisons ne caractérisent pas exactement chaque liaison dans son environnement. (*Remarque* : de plus ici l'autrice du sujet n'a pas fait la différence entre les liaisons doubles du dioxyde de carbone avec les autres liaisons doubles $\text{C}=\text{O}$ qui sont assez notablement différentes.)

Q 5 Transformation en calorimètre

- Système étudié : $\mathbb{S} = \{\text{espèces chimiques} \cup \text{calorimètre} \cup \text{eau}\}$.
- La transformation est **adiabatique** : $Q = 0$.
- La transformation est réalisée sans transfert d'énergie utile $W_u = 0$.
- La transformation est **supposée isobare** : $\Delta H = Q$. Il s'agit là d'une hypothèse discutable car il est peu probable que la transformation ait été réalisée dans un récipient aux parois déformables. En fait elle a dû être faite dans une *bombe calorimétrique* à volume constant. Dans ce cas, $\Delta_r U^\circ = Q$. Il faudrait alors avoir la relation entre $\Delta_r U^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ (hors programme).
- Pour la **transformation chimique isotherme** :

$$\Delta H_{\text{espèces}} = (\xi_{\text{fin}} - \xi_{\text{ini}}) \times \Delta_r H^\circ = \frac{m}{M_{\text{vanilline}}} \times \Delta_r H^\circ.$$

- $\Delta H_{\text{calorimètre}} = 0$ car la **capacité thermique du calorimètre** est prise nulle, ce qui est très discutable.
- La variation d'enthalpie de l'eau lors de son **changement de température isobare** est :

$$\Delta H_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} \times c_p \times \Delta T = \rho_{\text{eau}} \times V \times c_p \times \Delta T.$$

- L'enthalpie étant une grandeur **extensive** :

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_{\text{espèces}} + \Delta H_{\text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{eau}} = 0 \\ &= \frac{m}{M_{\text{vanilline}}} \times \Delta_r H^\circ + 0 + \rho_{\text{eau}} \times V \times c_p \times \Delta T \end{aligned}$$

$$\Delta_r H^\circ = -\rho_{\text{eau}} \times V \times c_p \Delta T \times \frac{M_{\text{vanilline}}}{m}.$$

Numériquement :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= -1\,000 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \times 0,200 \text{ L} \times 4,18 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1} \times 30 \text{ K} \times \frac{152,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{1,0 \text{ g}} \\ &= 3,816 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r H^\circ = -3,82 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

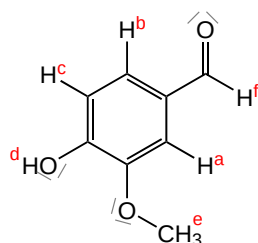
Q 6 Conclusion

Les enthalpies standard de combustion sont du même ordre de grandeur dans le cas de l'acide vanillique et de la vanilline donc leurs coefficients de réponse en chromatographie en phase gazeuse seront quasiment identiques.

Dans le cas du 4-hydroxybenzaldéhyde, la réponse sera plus faible à concentration égale. Ainsi, si de la vanilline artificielle est ajoutée, l'aire sous le pic sera plus grande donc ce qui sera le signe d'une fraude.

1 Contrôle de l'authenticité par RMN

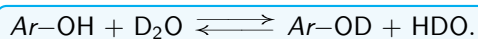
Q 7 Spectre de RMN de la vanilline



Observation (spectre)			Attribution (structure)	
δ (en ppm)	multiplicité et constante de couplage	inté- gration	attribution	couplé avec
9,85	s	1H	$\times \text{H}^f$	—
7,30-7,45	m	2H	$1 \times \text{H}^b$ et $1 \times \text{H}^c$	H^b et H^c (et 4J , H^a)
7,10	d	1H	$1 \times \text{H}^a$	$1 \times \text{H}^c$ (couplage 4J)
6,20	s	1H	$1 \times \text{H}^d$	—
3,95	s	3H	$3 \times \text{H}^e$	—

Q 8 Eau deutériée

Le phénol étant acide, l'échange rapide d'atomes d'hydrogène et de deutérium est modélisé par la réaction d'équation :



Le signal disparaît car :

- le noyau de deutérium résonne en RMN à des déplacements chimiques qui sortent de l'échelle usuellement utilisée,
- la RMN est une spectroscopie de temps caractéristique très grand (de l'ordre de la seconde) devant celui de l'échange hydrogène/deutérium.

Q 9 Choix des signaux

- Le signal des trois hydrogènes équivalents de l'acide vanillique est choisi car l'acide étant en très faible proportion, il faut un signal avec une intégration importante pour minimiser l'incertitude de mesure.
- Le signal de l'hydrogène lié au groupe carbonyle de la vanilline (« hydrogène aldéhydique ») est choisi car il est bien résolu et seul dans la zone de déplacement chimique.
- Le rapport des intégrations est égal au rapport du nombre des noyaux d'hydrogène qui résonnent en RMN :

$$\frac{I_{\text{acide v}}}{I_{\text{vanilline}}} = \frac{n_{\text{H}} \times P_{\text{acide v}}}{n_{\text{H}} \times P_{\text{vanilline}}} = \frac{3 \times 0,16/M_{\text{acide v}}}{1 \times 2,24/M_{\text{vanilline}}} \approx 0,2.$$

Q 10 Choix de la RMN

Le noyau de deutérium ne résonne pas aux mêmes fréquences que le noyau d'hydrogène ; la valeur de l'aire sera proportionnelle à la quantité de noyaux H présents et donc permettra de différencier les différentes vanillines : à concentration égale en vanilline, la surface sera différente en fonction de la proportion H/D et donc de la provenance.

D'après ENS Ulm, PC, écrit, 2022

Transport et stockage du dioxygène

Extrait du rapport du jury

Le jury apprécie la **mise en valeur des résultats** mais rappelle que celle-ci doit être **parcimonieuse** car la mise en relief de trop d'informations nuit à la lisibilité de la copie. Trop de copies à la **graphie difficilement déchiffrable** sont à déplorer ; le jury rappelle que même si une écriture peu soignée n'est pas en soi pénalisée, il ne lui appartient pas de deviner ce que le(la) candidat(e) voulait écrire en cas de défaut de lisibilité, ceci s'appliquant aussi bien pour les explications rédigées que pour les représentations de structures chimiques.

Les raisonnements thermodynamiques afférant au stockage du dioxygène et au comportement allostérique de l'hémoglobine sont en général bien menés lorsqu'ils sont abordés. Si les formules mathématiques ne sont pas toujours parfaitement établies, un effort sur les raisonnements asymptotiques est à souligner.

1 Complexation du fer(II)

Q 11 Attribution des courbes

Plus *pen* augmente, moins le milieu contient de ligand, donc moins les complexes peuvent se former :

Rédaction Donner un minimum de justification à la réponse.

1 : Fe^{2+} 2 : $[\text{Fe}(\text{en})]^{2+}$ 3 : $[\text{Fe}(\text{en})_2]^{2+}$ 4 : $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$.

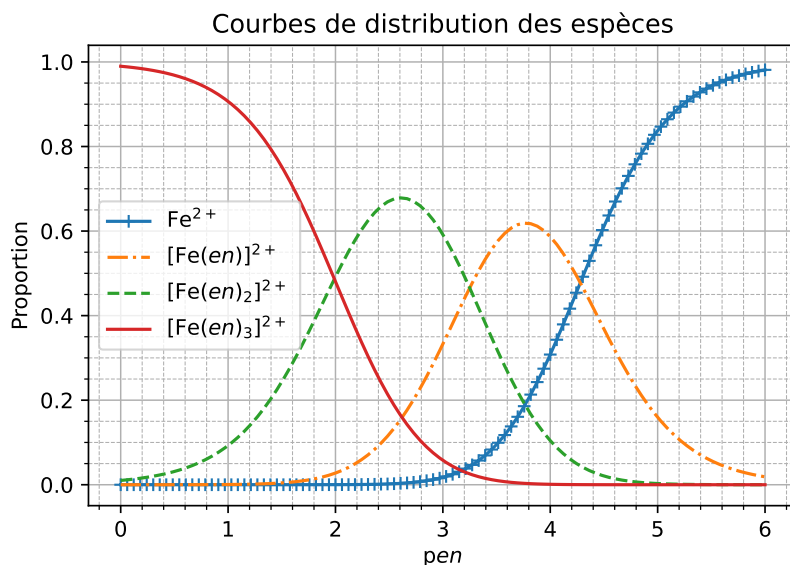


Figure 1 – Diagramme de distribution des complexes formés à partir de fer(II) et du ligand éthylènediamine

Q 12 Stabilité du deuxième complexe

Pour une solution à l'équilibre thermodynamique, la loi de GULDBERG et WAAGE relative à la relation de complexation $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{en} \rightleftharpoons \text{C}_2(\text{aq})$ s'écrit :

$$\beta_2 = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{C}_2]}{[\text{Fe}^{2+}]} \times \left(\frac{c^\circ}{[\text{en}]} \right)^2$$

$$\log \beta_2 = \log \left(\frac{[\text{C}_2]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) + 2\text{pen}$$

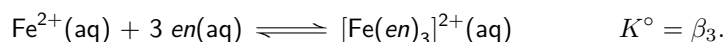
Au point de croisement des courbes 1 et 3, $[\text{C}_2] = [\text{Fe}^{2+}]$ et $\text{pen} \approx 3,75$.

$$\log \beta_2 = 7,50.$$

Q 13 Concentrations

Le ligand en est visiblement en très grand excès par rapport à Fe^{2+} . La quantité minimale de en dans le milieu est de $0,35 - 3 \times 0,01 = 0,32 \text{ mol}$, soit $[\text{en}] = 0,32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit encore $\text{pen} \approx 0,5$.

Les courbes de distribution montrent que pour cette valeur de pen , le complexe C_3 est largement majoritaire. L'équation de la réaction modélisant la transformation est donc :



Son tableau d'avancement est :

Réaction		$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+	$3 \text{en}(\text{aq})$	=	$\text{C}_3(\text{aq})$
état	av.	quantités de matière				
initial	0	cV		n		0
final	ξ	$cV - \xi$		$n - 3\xi$		ξ

L'hypothèse $\mathcal{H}$: la transformation est très avancée dans l'état final d'équilibre est envisageable, c'est-à-dire $\xi \approx cV$ car Fe^{2+} est l'espèce limitante. L'hypothèse sera vérifiée si la loi de GULDBERG et WAAGE permet de montrer que $cV - \xi \ll cV$, soit encore $[\text{Fe}^{2+}] \ll c$.

La loi de GULDBERG et WAAGE appliquée à cette réaction s'écrit :

$$\beta_3 = Q_{r,eq} = \frac{[\mathbb{C}_3]}{[\text{Fe}^{2+}]} \times \left(\frac{c^\circ}{[en]} \right)^3 \approx \frac{c}{[\text{Fe}^{2+}]} \times \left(\frac{c^\circ}{\frac{n-3cV}{V}} \right)^3$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{c}{\beta_3} \times \left(\frac{\frac{n}{V} - 3c}{1} \right)^3$$

Numériquement :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{10^{9,52}} \times \left(\frac{1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{\frac{0,35 \text{ mol}}{1,0 \text{ L}} - 3 \times 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} \right)^3 = 9,44 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$9,44 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: l'hypothèse $\mathcal{H}$ est validée.

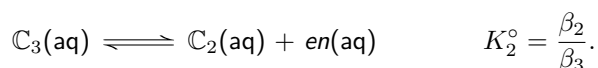
$$\begin{aligned} [\mathbb{C}_3] &= 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [en] &= 320 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Fe}^{2+}] &= \frac{c}{\beta_3} \times \left(\frac{\frac{n}{V} - 3c}{1} \right)^3 = 9,4 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

Les courbes de distribution montrent qu'effectivement il n'y a presque plus d'ion Fe^{2+} en solution pour $pen = 0,5$.

Q 14 Concentration en $\mathbb{C}_2$

Les courbes de distribution montrent que pour $pen = 0,5$ un peu de complexe $\mathbb{C}_2$ est présent en solution.

À ce stade du calcul les espèces prépondérantes sont $\mathbb{C}_3$, en et l'eau. La réaction prépondérante suivante est :



$K_2^\circ = \frac{\beta_2}{\beta_3} = 10^{-2}$ – Hypothèse $\mathcal{H}'$: la transformation est peu avancée dans l'état final d'équilibre, c'est-à-dire $[\mathbb{C}_2] \ll c$.

La loi de GULDBERG et WAAGE appliquée à cette réaction s'écrit :

$$\frac{\beta_2}{\beta_3} = Q'_{r,eq} = \frac{[\mathbb{C}_2]}{[\mathbb{C}_3]} \times \frac{[en]}{c^\circ} \approx \frac{[\mathbb{C}_2]}{c} \times \frac{\frac{n}{V} - 3c}{c^\circ}$$

$$[\mathbb{C}_2] = \frac{\beta_2}{\beta_3} \times c \times \frac{c^\circ}{\frac{n}{V} - 3c}.$$

Numériquement :

$$[\mathbb{C}_2] = 10^{-2} \times 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times \frac{1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{\frac{0,35 \text{ mol}}{1,0 \text{ L}} - 3 \times 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 3,13 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

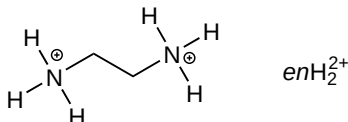
$3,13 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: l'hypothèse $\mathcal{H}'$ est validée. D'autre part, cela signifie que cette réaction ne déplace que très peu l'équilibre étudiée à la question précédente, ce qui valide *a posteriori* les calculs de concentrations faits à la question précédente.

$$[\text{C}_2] = 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Ceci permet de trouver une proportion de complexe $p_2 \approx 0,03$, ce qui semble bien être le cas pour $pen = 0,5$ sur la courbe de distribution.

Q 15 Absence de propriété complexante du diacide

Le schéma de LEWIS local de enH_2^{2+} se déduit immédiatement de celui de en :

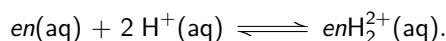


Ce schéma ne fait apparaître aucun doublet libre :

enH_2^{2+} ne peut pas être un ligand σ -donneur.

Q 16 Acidification

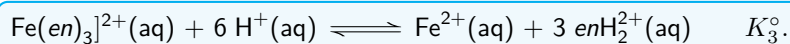
En acidifiant le milieu, l'éthylènediamine en solution réagit avec l'acide fort, transformation modélisée par la réaction d'équation :



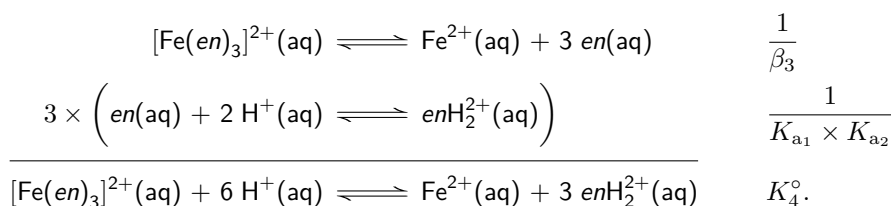
Sa constante thermodynamique d'équilibre a pour expression :

$$K_3^\circ = \frac{1}{K_{a1} \times K_{a2}} = 10^{18,3}.$$

Comme la solution redevient jaune, il se forme ensuite très probablement de nouveau l'ion Fe^{2+} . Ceci est modélisé par la réaction d'équation :



Cette réaction est obtenue comme combinaison linéaire d'autres réactions :



$$K_4^\circ = \frac{1}{\beta_3 \times K_{a1}^3 \times K_{a2}^3}.$$

Numériquement :

$$K_4^\circ = \frac{1}{10^{9,52} \times 10^{-7,6 \times 3} \times 10^{-10,7 \times 3}} = 2,399 \times 10^{45}$$

$$K_4^\circ = 2,4 \times 10^{45}.$$

La réaction est bien quantitative ce qui explique le retour à la couleur jaune de départ.

2 Stockage et transport du dioxygène par le fer

Q 17 Battements de cœur

À chaque battement, tout le contenu du cœur est libéré dans le système circulatoire, avec une concentration en dioxygène égale à sa solubilité, ce qui correspond à une masse $50 \times 10^{-3} \text{ L} \times 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} = 0,3 \text{ mg}$ de dioxygène, dont seulement 80 % est métabolisé.

Pour fournir 2,5 g, il faut donc $2,5 / (0,3 \times 10^{-3} \times 0,8) = 10^4$ battements par minute.

Ce n'est pas du tout crédible pour un être humain, dont la fréquence cardiaque maximale au cours d'un effort est de l'ordre de 180 battements par minute. L'hypothèse fautive est évidemment que le transport du dioxygène n'est pas assuré par sa seule solubilité dans l'eau pure et que l'essentiel provient de l'hémoglobine.

Q 18 Insuffisance de Fe^{2+}

Le diagramme potentiel-pH du fer nous renseigne :

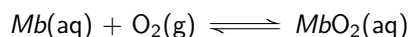
- pour le pH du sang humain (7,4), la frontière d'existence du solide $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est proche : il y a risque de formation du solide ;
- d'autre part, la frontière de prédominance $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est d'équation $(1,23 + 0,06 \times \text{pH}) \text{ V}$, qui est toujours au dessus du domaine de prédominance de Fe^{2+} : le dioxygène oxyderait l'ion Fe^{2+} qui ne serait donc pas transporté par cet ion.

Q 19 Taux de saturation

- Le taux de saturation est défini par :

$$Y_{\text{Mb}} \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{[\text{MbO}_2]}{[\text{MbO}_2] + [\text{Mb}]}.$$

D'autre part, en appliquant la loi de GULDBERG et WAAGE à la réaction d'équation :



$$K_{\text{Mb}} = Q_{\text{r,eq}} = \frac{[\text{MbO}_2]}{[\text{Mb}] \times \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}}.$$

Ces deux expressions permettent d'établir :

$$Y_{\text{Mb}} = \frac{K_{\text{Mb}} \times p_{\text{O}_2}}{K_{\text{Mb}} \times p_{\text{O}_2} + p^\circ}.$$

- Limite asymptotique en $+\infty$:

$$\lim_{p_{\text{O}_2} \rightarrow +\infty} Y_{\text{Mb}} = \frac{K_{\text{Mb}} \times p_{\text{O}_2}}{K_{\text{Mb}} \times p_{\text{O}_2} + p^\circ} = 1.$$

- Au contraire, lorsque $p_{\text{O}_2} \rightarrow 0$, $Y_{\text{Mb}} \approx \frac{K_{\text{Mb}}}{p^\circ} \times p_{\text{O}_2}$: la courbe s'assimile à une droite.

À pression élevée en dioxygène, la myoglobine se **sature en dioxygène** et se retrouve donc quasi-intégralement sous la forme MbO_2 .

- La représentation graphique de l'énoncé (courbe noire) a effectivement l'allure **hyperbolique** correspondant à l'expression trouvée sous forme de fraction rationnelle.

Q 20 Cas de l'hémoglobine

Les quatre sous-unités de type myoglobine de l'hémoglobine étant considérées comme étant indépendantes, une mono oxygénation de l'hémoglobine se comporte exactement comme l'oxygénation de la myoglobine :

$$K_{\text{Hb}}^{\text{mono}} = K_{\text{Mb}}.$$

Le taux de saturation de l'hémoglobine Y_{Hb} doit donc fournir une courbe similaire, à un facteur 4 près.

Pour le faible taux de dioxygène, cette assimilation à une droite n'est plus possible avec l'hémoglobine, d'où l'allure de « sigmoïde » (forme de S) décrite par l'énoncé.

Q 21 Description du mode de transport

Au niveau des poumons (100 mmHg, $\text{pH} = 7,4$), la fraction de saturation est proche de 100 %, le dioxygène est très fortement absorbé par l'hémoglobine.

Au niveau des organes (30 mmHg, $\text{pH} = 7,4$), une proportion beaucoup plus faible de l'hémoglobine est liée au dioxygène (de l'ordre de 60 %), qui est donc cédé aux organes.

Ainsi, avec cette capture du dioxygène dans les poumons et sa libération dans les organes, l'hémoglobine permet le transport du dioxygène des poumons vers les organes, de façon beaucoup plus efficace qu'en comptant sur la seule solubilité du dioxygène dans l'eau pure ([question 17](#)).

Q 22 Effet BOHR

- Le principal déchet est le dioxyde de carbone CO_2 .
- Le dioxyde de carbone aqueux ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$) est un diacide qui contribue à diminuer le pH et donc faciliter la libération de dioxygène dans les organes, par effet BOHR (les courbes sont d'autant plus basses que le pH diminue). Ainsi, en cas d'effort, la formation supplémentaire de dioxyde de carbone favorise l'apport en dioxygène.

3 Comportement allostérique de l'hémoglobine

Q 23 Expression de Y

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.

Ici, R_2S_2 a fixé deux substrats S , R_2S un seul, R_2 et T_2 aucun, d'où :

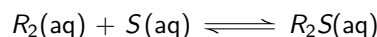
$$Y \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{[R_2S] + 2 \times [R_2S_2]}{2 \times ([T_2] + [R_2] + [R_2S] + [R_2S_2])}.$$

Q 24 Expression de $[R_2S]$

- S'il n'y avait qu'un seul site de complexation, il y aurait $K_b = 1/K_d$ mais ici R_2 dispose de deux sites pour capter S , d'où la relation demandée :

$$K_{b1} = \frac{2}{K_d}.$$

- En appliquant la loi de GULDBERG et WAAGE à la réaction d'équation :



$$K_{b1} = \frac{2}{K_d} = \frac{[R_2S] \times c^\circ}{[R_2] \times [S]}$$

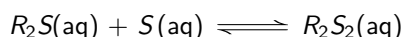
$$[R_2S] = \frac{2}{K_d} \times \frac{[R_2] \times [S]}{c^\circ}.$$

Q 25 Expression de $[R_2S_2]$

De la même façon, R_2S_2 peut perdre un substrat S sur deux sites, d'où :

$$\frac{1}{K_{b2}} = 2K_d.$$

En appliquant la loi de GULDBERG et WAAGE à la réaction d'équation :



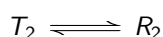
$$K_{b2} = \frac{1}{2K_d} = \frac{[R_2S_2] \times c^\circ}{[R_2S] \times [S]}$$

$$[R_2S_2] = \frac{1}{2K_d} \times \frac{[R_2S] \times [S]}{c^\circ}$$

$$[R_2S_2] = \frac{1}{K_d^2} \times \frac{[R_2] \times [S]^2}{(c^\circ)^2}.$$

Q 26 Expression de Y

En appliquant la loi de GULDBERG et WAAGE à la réaction de constante thermodynamique d'équilibre K_L et d'équation :



$$K_L = \frac{[R_2]}{[T_2]}.$$

L'ensemble des expressions obtenues sont utilisées dans l'expression de Y établie par sa définition :

$$Y = \frac{[R_2S] + 2 \times [R_2S_2]}{2 \times ([T_2] + [R_2] + [R_2S] + [R_2S_2])}$$

$$= \frac{\frac{2}{K_d} \times \frac{[R_2] \times [S]}{c^o} + 2 \times \frac{1}{K_d^2} \times \frac{[R_2] \times [S]^2}{(c^o)^2}}{2 \times \left(\frac{[R_2]}{K_L} + [R_2] + \frac{2}{K_d} \times \frac{[R_2] \times [S]}{c^o} + \frac{1}{K_d^2} \times \frac{[R_2] \times [S]^2}{(c^o)^2} \right)}$$

$$Y = \frac{\frac{[S]}{K_d \times c^o} \times \left(1 + \frac{[S]}{K_d \times c^o} \right)}{\frac{1}{K_L} + \left(1 + \frac{[S]}{K_d \times c^o} \right)^2}.$$

Q 27 Compatibilité avec la relation générale

La relation obtenue à la question précédente est bien celle de l'équation de MONOD–WYMAN–CHANGEUX :

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

À ce stade, identifier qu'il est possible de continuer le problème même sans avoir réussi le calcul précédent.

avec $n = 1$.

Q 28 Comportement asymptotique

• « La forme T_2 est nettement plus stable que la forme R_2 » signifie que $K_L \ll 1$. En prenant $[S] \ll K_d \times c^o$, l'expression se simplifie :

$$Y_0 = \frac{\frac{[S]}{K_d \times c^o} \times \left(1 + \frac{[S]}{K_d \times c^o} \right)}{\frac{1}{K_L} + \left(1 + \frac{[S]}{K_d \times c^o} \right)^2}$$

$$Y_0 \approx \frac{K_L}{K_d} \times \frac{[S]}{c^o} \text{ pour } [S] \ll K_d \times c^o.$$

Analyse de ce résultat : dans le cas des faibles concentrations en substrat, pour T_2 nettement plus stable que la forme R_2 , il est possible d'envisager que les seules espèces à considérer sont T_2 , R_2S et S avec peu de R_2S par rapport T_2 . Dans ces conditions :

$$Y_0 \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{[R_2S] + 2 \times [R_2S_2]}{2 \times ([T_2] + [R_2] + [R_2S] + [R_2S_2])}$$

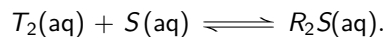
$$\approx \frac{[R_2S]}{2 \times [T_2]}.$$

Le comportement asymptotique pour $[S] \rightarrow 0$ est alors :

$$\frac{[R_2S]}{2 \times [T_2]} \approx \frac{K_L}{K_d} \times \frac{[S]}{c^o}$$

$$\frac{2K_L}{K_d} \approx \frac{[R_2S] \times c^o}{[T_2] \times [S]}.$$

Ceci correspond à une loi de GULDBERG et WAAGE qui serait appliquée, avec la constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ = \frac{2K_L}{K_d}$ à la réaction d'équation :



Le système pourrait être modélisé directement par la complexation d'une entité T_2 par une entité S .

- Pour $[S] \gg K_d \times c^\circ$, l'expression se simplifie :

$$Y_\infty = \frac{\frac{[S]}{K_d \times c^\circ} \times \left(1 + \frac{[S]}{K_d \times c^\circ}\right)}{\frac{1}{K_L} + \left(1 + \frac{[S]}{K_d \times c^\circ}\right)^2} \approx 1$$

$$\lim_{[S] \rightarrow +\infty} = Y_\infty = 1.$$

Ce comportement reprend celui de la myoglobine pour les pressions partielles de dioxygène élevées, et est confirmé par la représentation graphique de l'énoncé.

Q 29 Forme tendue infiniment stable devant la forme relâchée

Pour $K_L \rightarrow +\infty$:

$$Y_{L\infty} = \frac{\frac{[S]}{K_d \times c^\circ} \times \left(1 + \frac{[S]}{K_d \times c^\circ}\right)}{\frac{1}{K_L} + \left(1 + \frac{[S]}{K_d \times c^\circ}\right)^2}$$

$$Y_{L\infty} \approx \frac{\frac{[S]}{K_d \times c^\circ}}{1 + \frac{[S]}{K_d \times c^\circ}}.$$

Cette expression correspond au comportement de type myoglobine. L'effet coopératif provient donc de la présence du « prééquilibre » entre T_2 et R_2 , défavorable à la forme R_2 , seule propice à la complexation de S .

Q 30 Perte de l'effet coopératif

Le résultat de la question précédente montre qu'il faut K_L assez faible (donc une proportion élevée de T_2 , inerte) pour que l'effet coopératif apparaisse. Si T_2 fixe aussi le substrat, il se met à avoir le même comportement que R_2 et donc l'effet coopératif va probablement disparaître, du moins si la constante de fixation de S sur T_2 est assez élevée.