Sucre et électrons

Bac S 2016 Centres étrangers (ancien programme) · Exercice 2 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

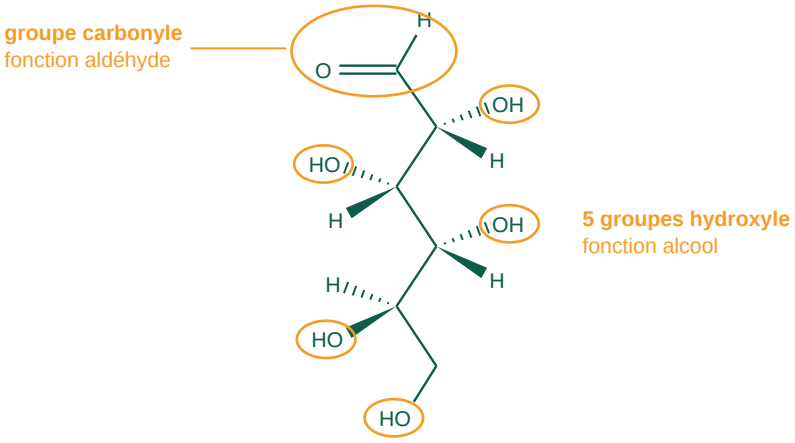
1.1.1 Identifier sur l'annexe les groupes caractéristiques du D-glucose et nommer la fonction associée à chacun d'eux.

La molécule porte deux types de groupes caractéristiques, entourés sur l'annexe :

- un groupe **carbonyle** $C{=}O$ en bout de chaîne (carbone lié à un H) : fonction **aldéhyde** ;
- cinq groupes **hydroxyle** $-OH$: fonction **alcool**.

Un groupe carbonyle (aldéhyde) et cinq groupes hydroxyle (alcool).

PIÈGE
Entourer seulement $C{=}O$ ne suffit pas à justifier « aldéhyde » : c'est l'atome H porté par le carbone du carbonyle qui distingue l'aldéhyde de la cétone. On l'inclut dans le contour.



1.1.1 · Annexe complétée : groupes caractéristiques du D-glucose

1.1.2 Sur la même représentation du D-glucose, identifier les atomes de carbone asymétriques.

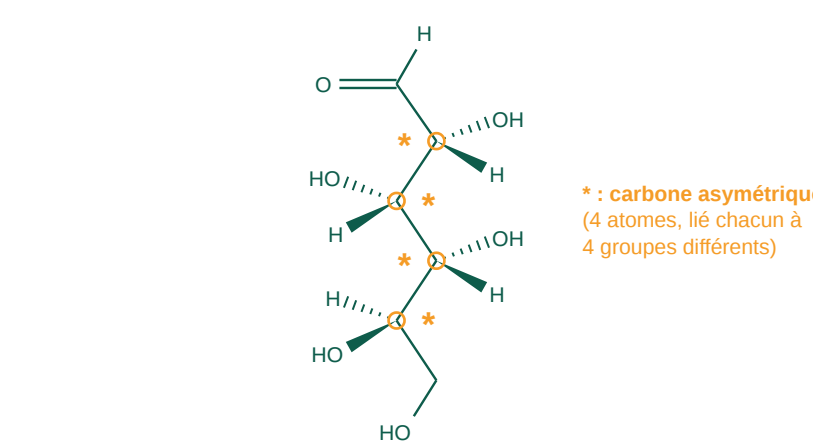
Un atome de carbone asymétrique est un carbone tétraédrique lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents.

Les carbones 2, 3, 4 et 5 de la chaîne (numérotée à partir du carbone de l'aldéhyde) portent chacun un H, un OH et deux morceaux de chaîne différents : ils sont repérés par un astérisque sur l'annexe.

Le D-glucose possède 4 atomes de carbone asymétriques.

PIÈGE
Le carbone 1 (double liaison, trois voisins seulement) et le carbone 6 (deux atomes H identiques) ne sont pas asymétriques.

COMPRENDRE
Carbone asymétrique, représentation de Cram, énantiomères et diastéréoisomères relevaient du programme de Terminale S. Ces notions ne figurent plus au programme actuel de la spécialité.



1.1.2 · Annexe complétée : atomes de carbone asymétriques du D-glucose

1.1.3 Le D-mannose et le D-galactose, stéréoisomères du glucose, sont-ils des énantiomères du D-glucose ? Justifier.

Deux énantiomères sont images l'un de l'autre dans un miroir plan et non superposables : la disposition spatiale est alors inversée sur **tous** les carbones asymétriques.

Or, en comparant les représentations de Cram :

- le D-mannose ne diffère du D-glucose que sur le carbone 2 (H et OH échangés) ;
- le D-galactose ne diffère du D-glucose que sur le carbone 4 (H et OH échangés).

Les trois autres carbones asymétriques gardent la même configuration : aucune de ces deux molécules n'est l'image du D-glucose dans un miroir.

Non : le D-mannose et le D-galactose sont des diastéréoisomères du D-glucose, pas des énantiomères.

MÉTHODE
Comparer deux stéréoisomères carbone asymétrique par carbone asymétrique. Tous inversés : énantiomères. Une partie seulement inversée : diastéréoisomères.

1.2.1 Sur l'annexe, identifier le site donneur et le site accepteur de doublet d'électrons mis en jeu dans l'étape n°2, et représenter les flèches courbes rendant compte de cette étape.

Données utiles $\chi(\mathrm{C}) = 2{,}6$; $\chi(\mathrm{O}) = 3{,}4$

Au cours de l'étape n°2, une liaison $\mathrm{C-O}$ se forme (fermeture du cycle) et la double liaison $\mathrm{C=O}$ devient simple.

Site donneur : l'atome d'oxygène du groupe hydroxyle porté par le carbone 5, qui possède deux doublets non liants.

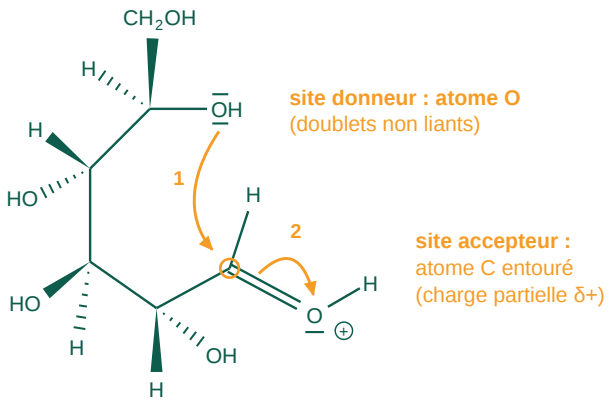
Site accepteur : l'atome de carbone du groupe $\mathrm{C=O}$. Comme $\chi(\mathrm{O}) > \chi(\mathrm{C})$, la liaison est polarisée et ce carbone porte une charge partielle positive.

Flèche 1 : d'un doublet non liant de l'oxygène donneur vers le carbone accepteur (formation de la liaison $\mathrm{C-O}$).

Flèche 2 : de la double liaison $\mathrm{C=O}$ vers l'oxygène chargé positivement (un doublet liant devient non liant, la charge se retrouve sur l'oxygène du cycle).

Donneur : O du groupe hydroxyle ; accepteur : C du groupe carbonyle protoné ; deux flèches courbes (voir annexe).

PIÈGE
Une flèche courbe part toujours d'un doublet (non liant ou liant) et pointe vers l'atome qui le reçoit. La tracer du carbone vers l'oxygène, ou depuis un atome H, fait perdre les points.



1.2.1 · Annexe complétée : flèches courbes de l'étape n°2 (réactif)

1.2.2 La cyclisation est d'autant plus rapide que la concentration en ion H^+ est grande. L'ion H^+ est-il un catalyseur de cette réaction ? Justifier.

Un catalyseur accélère une réaction sans figurer dans son équation : il est consommé puis régénéré.

Ici :

- l'ion H^+ augmente la vitesse de la cyclisation (énoncé) ;
- il est consommé lors de l'étape n°1 et régénéré lors de l'étape n°3 ;
- il n'apparaît donc pas dans le bilan : D-glucose $\rightleftharpoons$ β-D-glucopyranose.

Oui, l'ion H^+ est un catalyseur de la cyclisation.

MÉTHODE
Pour reconnaître un catalyseur dans un mécanisme : chercher l'espèce consommée dans une étape et reformée dans une étape ultérieure. Un intermédiaire réactionnel fait l'inverse : formé puis consommé.

2.1 Écrire l'équation de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène.

Données utiles couples $C_6H_{10}O_6/C_6H_{12}O_6$ et O_2/H_2O

Oxydation du glucose : $C_6H_{12}O_6 = C_6H_{10}O_6 + 2\,H^+ + 2\,e^- \quad (\times 2)$

Réduction du dioxygène : $O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- = 2\,H_2O \quad (\times 1)$

On multiplie la première demi-équation par 2 pour échanger 4 électrons, puis on additionne ; les ions H^+ se simplifient.

$$2\,C_6H_{12}O_6 + O_2 \longrightarrow 2\,C_6H_{10}O_6 + 2\,H_2O$$

PIÈGE
Additionner les deux demi-équations sans égaliser le nombre d'électrons échangés : il reste alors des électrons ou des ions H^+ dans l'équation finale.

2.2 Quel est le rôle de la glucose oxydase dans la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène ? Justifier.

La glucose oxydase n'apparaît pas dans l'équation de la réaction (2.1) : ce n'est ni un réactif ni un produit.

Les quatre courbes partent de la même concentration, mais $[O_2]$ décroît d'autant plus vite que la concentration en enzyme est grande : à $t = 100$ s, il reste environ 195 mmol·L^{-1} pour $c/8$ contre environ 60 mmol·L^{-1} pour c.

L'enzyme accélère donc la réaction sans intervenir dans son bilan.

La glucose oxydase est un catalyseur (catalyse enzymatique) de l'oxydation du glucose.

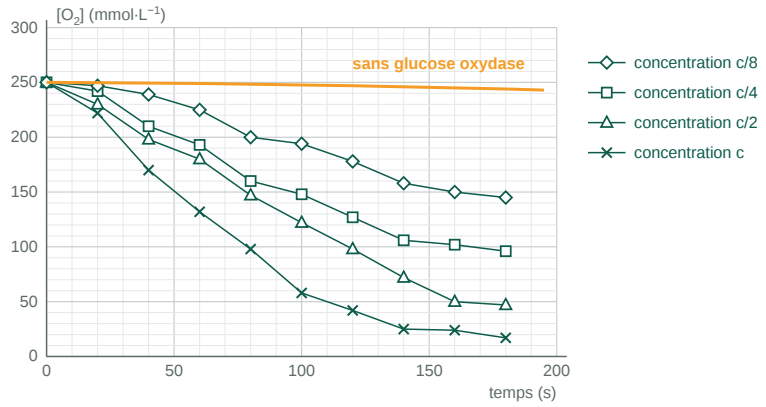
COMPRENDRE
Une justification graphique s'appuie sur des valeurs lues : comparer les concentrations restantes à une même date suffit à montrer que la transformation est plus rapide.

2.3 Représenter qualitativement, sur l'annexe, l'allure de la courbe donnant l'évolution de la concentration en dioxygène en l'absence de glucose oxydase.

Sans catalyseur, la réaction est beaucoup plus lente : la concentration en dioxygène part de la même valeur initiale (250 mmol·L^{-1}, mélanges identiques) et diminue très lentement.

La courbe part de 250 mmol·L^{-1} et reste au-dessus de la courbe $c/8$, presque horizontale sur la durée de l'expérience.

PIÈGE
Tracer une droite strictement horizontale revient à dire que la réaction n'a pas lieu. Le catalyseur modifie la durée de la transformation, pas son état final : la courbe décroît, très lentement.



2.3 · Annexe complétée : allure de la courbe en l'absence de glucose oxydase

2.4 Comment évolue le temps de demi-réaction en fonction de la concentration en enzyme ? Justifier graphiquement sur l'annexe.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale.

Le dioxygène est le réactif limitant d'une transformation totale : sa concentration finale est nulle. À $t_{1/2}$, la moitié du dioxygène a été consommée :

$$[O_2]_{t_{1/2}} = \frac{[O_2]_0}{2} = \frac{250}{2} = 125 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Sur chaque courbe, on repère le point situé à 125 mmol·L^{-1} et on lit sa date :

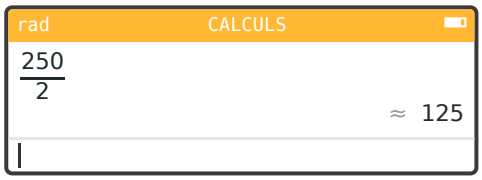
- concentration c : $t_{1/2} \approx 65$ s ;
- concentration $c/2$: $t_{1/2} \approx 100$ s ;
- concentration $c/4$: $t_{1/2} \approx 120$ s ;
- concentration $c/8$: $t_{1/2} > 180$ s (valeur non atteinte sur le graphique).

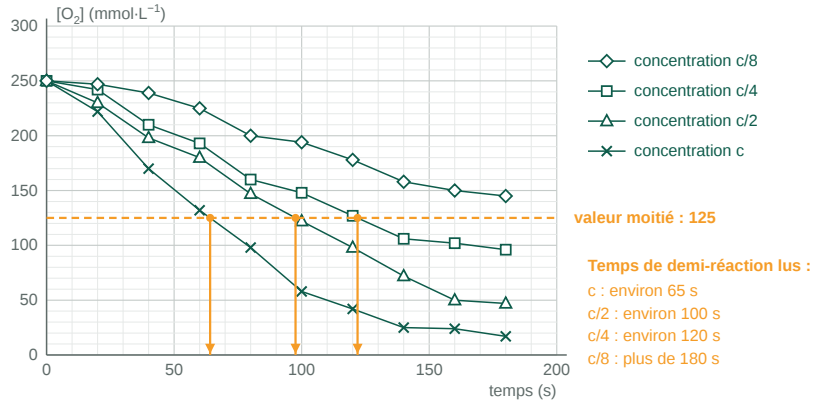
Plus la concentration en enzyme est grande, plus le temps de demi-réaction est court.

PIÈGE

Prendre la moitié de la durée de l'expérience, ou la moitié de la dernière valeur mesurée. La référence est l'état final : ici $[O_2]_f = 0$, donc on lit à $[O_2]_0/2$.

À LA CALCULATRICE





2.4 · Annexe complétée : lecture graphique des temps de demi-réaction

2.5 L'intensité du courant est d'autant plus grande que le débit d'électrons dans le circuit est important. Que peut-on dire de l'évolution de l'intensité en fonction de la concentration en glucose oxydase ?

Plus la concentration en glucose oxydase est élevée, plus l'oxydation du glucose est rapide (2.4). Chaque molécule de glucose oxydée à l'anode libère 2 électrons : le nombre d'électrons libérés par seconde augmente, donc le débit d'électrons dans le circuit aussi.

L'intensité du courant augmente avec la concentration en glucose oxydase.

2.6 L'enzyme n'agit que sur le β-D-glucopyranose, pas sur la forme linéaire ni sur le α-D-glucopyranose. Quelle caractéristique de sa réactivité cela illustre-t-il ?

L'enzyme distingue des espèces très proches, dont deux stéréoisomères cycliques, et ne catalyse la transformation que d'une seule.

Cela illustre la sélectivité (ou spécificité) du catalyseur enzymatique.

COMPRENDRE
Le site actif d'une enzyme a une forme adaptée à une seule molécule, comme une serrure à sa clé : un stéréoisomère de géométrie différente ne s'y loge pas.

3.1 Déterminer la durée de fonctionnement du lecteur mp3 alimenté par la biopile au glucose commercialisée.

Données utiles $m = 100$ g de glucose $C_6H_{12}O_6$; $P = 150$ mW ; énergie libérée $E_m = 150$ kJ par mole de glucose ; $M(\text{H}) = 1{,}0$, $M(\text{C}) = 12{,}0$, $M(\text{O}) = 16{,}0$ g·mol^{-1} ; $E = P \cdot t$

Masse molaire du glucose : $M = 6 \times 12{,}0 + 12 \times 1{,}0 + 6 \times 16{,}0 = 180{,}0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Quantité de glucose disponible : $n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{100}{180{,}0} = 0{,}556 \text{ mol}$.

En supposant que toute l'énergie libérée est reçue par le lecteur : $E = n \times E_m$ et $E = P \cdot t$, d'où

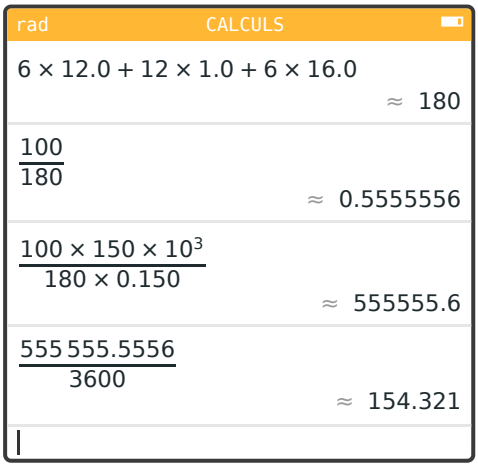
$$t = \frac{m \times E_m}{M \times P} = \frac{100 \times 150 \times 10^3}{180{,}0 \times 0{,}150} = 5{,}56 \times 10^5 \text{ s}$$

$t = 5{,}56 \times 10^5$ s ≈ 154 h, soit un peu plus de 6 jours.

PIÈGE
Conversions : 150 kJ $= 150 \times 10^3$ J et 150 mW $= 0{,}150$ W. Laisser l'énergie en kJ et la puissance en mW donne une durée fausse d'un facteur un million.

COMPRENDRE
Les données (100 g, 150 mW, 150 kJ) ont trois chiffres significatifs : le résultat en garde trois. C'est une durée maximale, puisqu'on néglige toute perte d'énergie.

À LA CALCULATRICE



3.2 Déterminer la durée de fonctionnement du mp3 alimenté par une pile au glucose composée d'un litre du jus de raisin étudié.

Données utiles $V_j = 2{,}0$ mL de jus ; $V_1 = 20{,}0$ mL de diiode à $C_1 = 2{,}0 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1} ; fiole de $V = 50$ mL ; $A = 1{,}6$; courbe d'étalonnage ; $E_m = 150$ kJ·mol^{-1} ; $P = 150$ mW

Diiode restant. Les points d'étalonnage sont alignés avec l'origine (loi de Beer-Lambert) : $A = k\,[\mathrm{I_2}]$ avec $k = \dfrac{2{,}0}{4{,}0} = 0{,}50\ \mathrm{L\cdot mmol^{-1}}$. Pour $A = 1{,}6$:

$[\mathrm{I_2}]_r = \dfrac{1{,}6}{0{,}50} = 3{,}2\ \mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$, soit $n_r = [\mathrm{I_2}]_r \times V = 3{,}2 \times 10^{-3} \times 50 \times 10^{-3} = 1{,}6 \times 10^{-4}$ mol.

Diiode introduit. $n_i = C_1 \times V_1 = 2{,}0 \times 10^{-2} \times 20{,}0 \times 10^{-3} = 4{,}0 \times 10^{-4}$ mol.

Glucose dans la prise d'essai. D'après l'équation, 1 mole de glucose réagit avec 1 mole de diiode, et le glucose (réactif limitant) est entièrement consommé :

$n(\text{glucose}) = n_i - n_r = 4{,}0 \times 10^{-4} - 1{,}6 \times 10^{-4} = 2{,}4 \times 10^{-4}$ mol dans 2,0 mL de jus.

Glucose dans 1 L de jus. $n_{1\,\mathrm{L}} = 2{,}4 \times 10^{-4} \times \dfrac{1000}{2{,}0} = 0{,}12$ mol.

Durée. Avec la même hypothèse qu'en 3.1 :

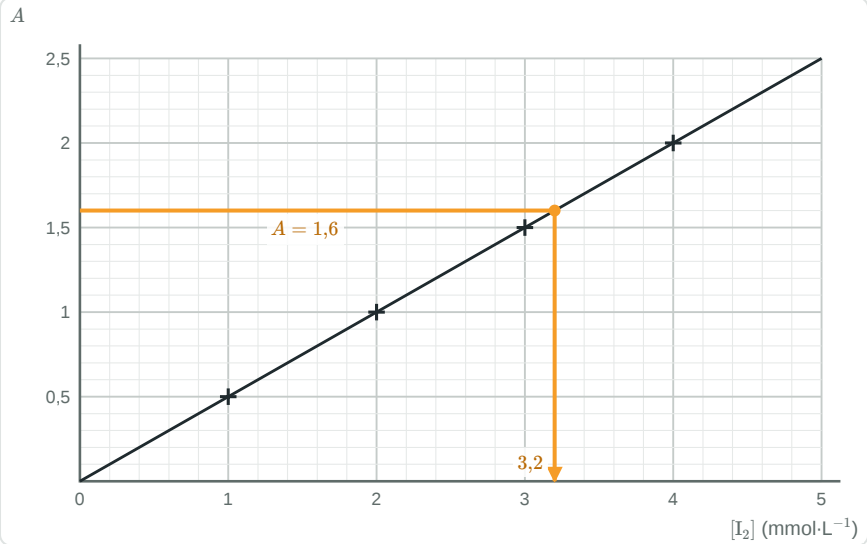
$$t = \frac{n_{1\,\mathrm{L}} \times E_m}{P} = \frac{0{,}12 \times 150 \times 10^3}{0{,}150} = 1{,}2 \times 10^5\ \mathrm{s}$$

$t = 1{,}2 \times 10^5$ s ≈ 33 h pour un litre de jus de raisin.

PIÈGE
La concentration lue est celle de la solution de la fiole : le volume à utiliser pour n_r est 50 mL, pas 20,0 mL ni 2,0 mL. Et c'est le diiode **restant** qui est dosé, pas le diiode consommé.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme A, C_1 et V_j. Le jus contient 0,12 mol·L^{-1} de glucose, soit environ 22 g par litre : près de cinq fois moins que la réserve de 100 g de la question 3.1.

MÉTHODE
Dosage indirect (par excès) : 1) quantité introduite ; 2) quantité restante, mesurée ; 3) différence = quantité consommée ; 4) stœchiométrie pour remonter à l'espèce cherchée ; 5) passage de la prise d'essai au volume demandé.



3.2 · Courbe d'étalonnage : lecture de la concentration en diiode restant pour $A = 1{,}6$

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{1.6}{0.50} \approx 3.2$

$3.2 \times 10^{-3} \times 50 \times 10^{-3} \approx 1.6 \times 10^{-4}$

$2.0 \times 10^{-2} \times 20.0 \times 10^{-3} \approx 4 \times 10^{-4}$

$4.0 \times 10^{-4} - 1.6 \times 10^{-4} \approx 2.4 \times 10^{-4}$

$\frac{2.4 \times 10^{-4} \times 1000}{2.0} \approx 0.12$

$\frac{0.12 \times 150 \times 10^{3}}{0.150} \approx 120000$

$\frac{120\,000}{3600} \approx 33.33333$