

CM80 : Examen intermédiaire

Durée : 2 heures — Documents et calculatrices autorisés.

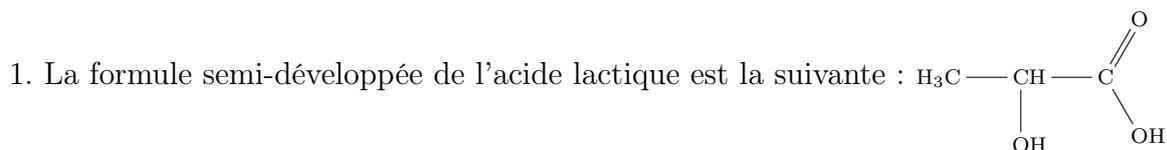
Les exercices 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 et 2 sont indépendants.

1 Autour de l'acide lactique

L'apparition d'acide lactique dans les muscles au cours d'un effort physique peut entraîner des crampes douloureuses après un exercice physique prolongé. Pour mesurer la forme physique d'un animal les vétérinaires lui font réaliser un test d'effort, et dosent ensuite l'acide lactique dans son sang. L'acide lactique est également à la base de la fabrication d'un polymère biodégradable, l'acide polylactique, utilisé en chirurgie vétérinaire pour réaliser des sutures.

La première partie de ce problème porte sur la structure de la molécule d'acide lactique. La deuxième partie porte sur l'interaction de la molécule avec des enzymes (effet de la géométrie). La troisième partie porte sur la synthèse de l'acide polylactique. La quatrième partie détaille les résultats d'un test d'effort (dosage de l'acide).

1.1 La molécule d'acide lactique (5 pts)



a) Écrivez la formule topologique de cet acide.

b) Entourez les groupes fonctionnels de la molécule sur la formule topologique et nommez-les. Donnez aussi le nom officiel de l'acide lactique.

2. Analyse spectroscopique.

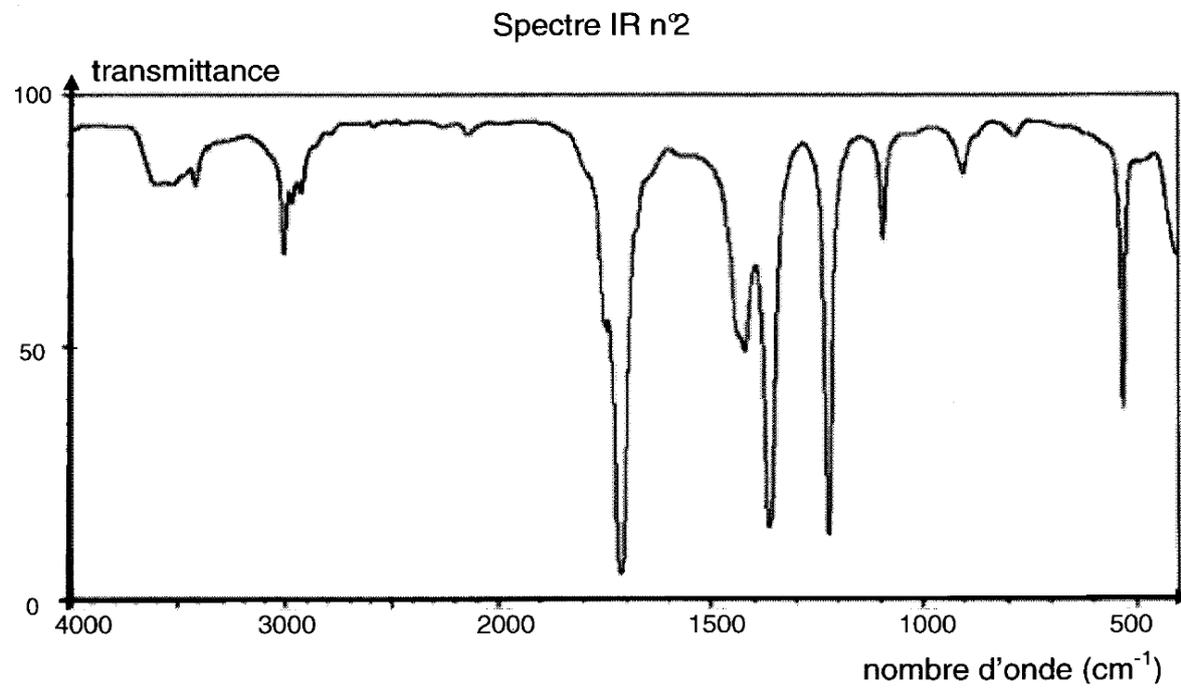
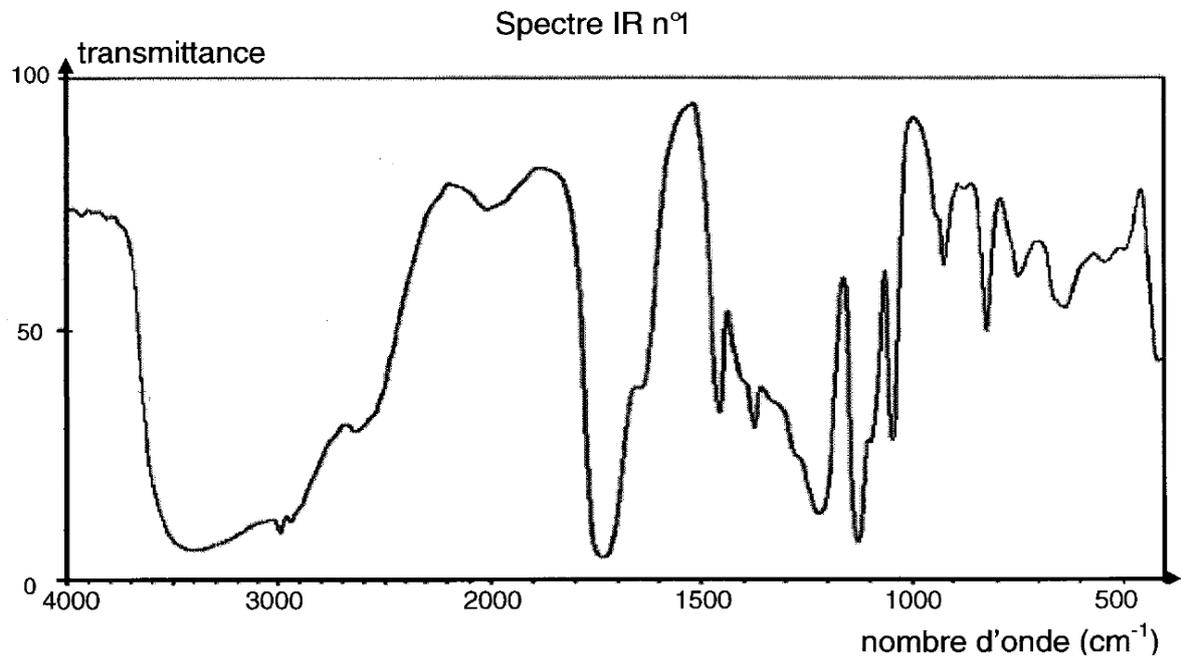
a) Parmi les spectres IR proposés (cf. Document 1), indiquez, en justifiant la réponse, quel est celui de l'acide lactique.

b) Prévoyez, en justifiant la réponse, le nombre de signaux présents dans le spectre RMN de cette molécule, leurs aires et leurs multiplicités.

Données : bandes d'absorption en spectroscopie IR

Liaison	C-C	C=O	O-H (acide carboxylique)	C-H	O-H (alcool)
σ (cm^{-1})	1000 - 1250	1700 - 1800	2500 - 3200	2800 - 3000	3200 - 3700

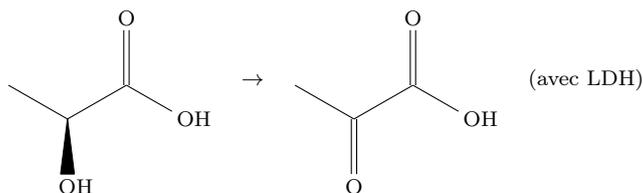
Document 1 : Spectres IR



1.2 Catalyse enzymatique (4 pts)

1. Justifiez la chiralité de la molécule d'acide lactique et représentez ses stéréoisomères. Précisez le type de stéréoisomérisation.

Les deux stéréoisomères de l'acide lactique ont, vis-à-vis de réactifs non-chiraux, des propriétés chimiques identiques. L'un des stéréoisomères apparaît dans le lait "tourné" (i.e. laissé trop longtemps à l'air libre). En milieu biologique, l'autre isomère peut être oxydé en acide 2-oxopropanoïque (ou acide pyruvique) par l'action d'un réactif oxydant spécifique, en présence d'un catalyseur chiral, l'enzyme lactate déshydrogénase (LDH), selon le processus suivant :



2. À quelle classe cette transformation appartient-elle ?

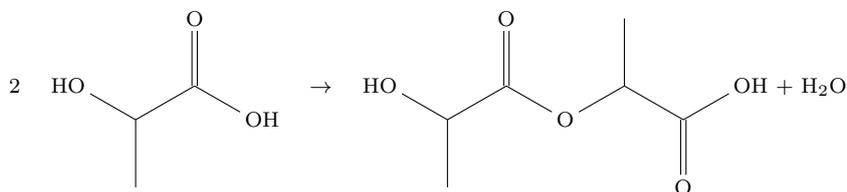
3. Expliquez, brièvement et à l'aide de schémas, que bien que les propriétés chimiques des deux énantiomères sont les mêmes vis-à-vis d'un réactif non-chiral, elles peuvent être très différentes vis-à-vis d'un réactif chiral.

1.3 Polymère d'acide lactique (3 pts)

Une molécule d'acide lactique peut, dans certaines conditions, réagir avec une autre molécule d'acide lactique pour former une molécule de chaîne plus longue, à six atomes de carbone. À son tour cette dernière peut réagir avec une autre molécule d'acide lactique pour donner une molécule encore plus longue et ainsi de suite.

On obtient ainsi une molécule de polymère constituée d'un très grand nombre d'atomes de carbone, appelée acide polylactique, reproduisant régulièrement le même motif d'atomes. L'acide polylactique est un polymère biodégradable : l'action de l'eau peut le détruire en régénérant l'acide lactique.

1. La réaction de formation du dimère d'acide lactique est donnée ci-dessous :



Écrivez la réaction de formation du trimère en utilisant les formules topologiques des molécules.

2. À quelle catégorie de transformation ces réactions appartiennent-elles ?

3. L'acide polylactique entre dans la catégorie des polyesters. Justifiez les deux appellations d'après la structure du trimère formé.

1.4 Test d'effort (4 pts)

Le test d'effort d'un cheval est constitué de plusieurs phases. Durant chacune d'elles, le cheval se déplace à une vitesse constante qui est augmentée d'une phase à l'autre et on mesure sa fréquence cardiaque ainsi que sa vitesse. Une prise de sang est effectuée à l'issue de chaque temps d'effort afin de doser l'acide lactique.

Donnée : masse molaire de l'acide lactique : $M = 90,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Dosage de l'acide lactique après une phase du test.

Le cheval court durant 3 minutes à la vitesse de 500 m.min^{-1} . Un vétérinaire prélève ensuite sur ce cheval un volume $V = 1,00 \text{ mL}$ de sang dont il extrait l'acide lactique. Cet acide est dissous dans l'eau pour obtenir une solution S de volume $V_S = (50,0 \pm 0,05) \text{ mL}$. Il réalise le dosage de la totalité de cette solution S par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (Na^+, HO^-) de concentration $C_1 = (1,00 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équivalence est obtenue pour un volume de solution d'hydroxyde de sodium ajoutée $V_E = (4,0 \pm 0,4) \text{ mL}$.

a) Écrivez l'équation de la réaction de support du dosage en utilisant la notation AH pour l'acide lactique.

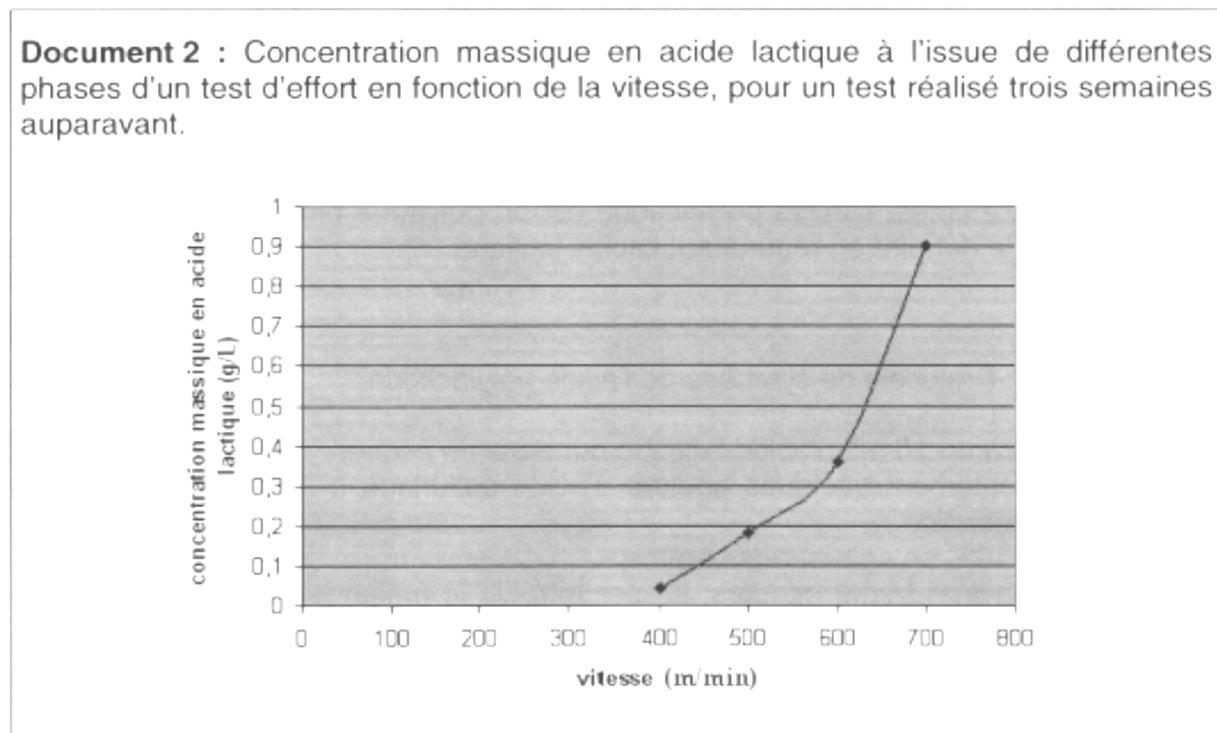
b) Exprimez la concentration molaire C_S en acide lactique de la solution S puis calculez sa valeur.

c) Déterminez l'incertitude sur C_S .

2. Évaluation de la condition physique du cheval.

Le cheval a subi un test similaire 3 semaines auparavant. À l'aide du document 2, déterminez si le cheval examiné par le vétérinaire est actuellement en meilleure forme que 3 semaines auparavant.

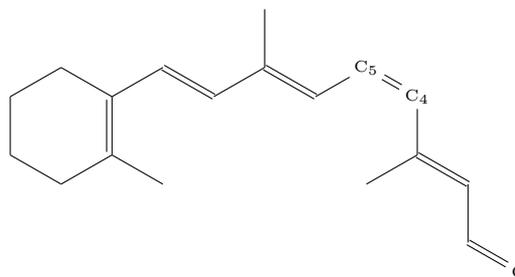
Donnée : pour une vitesse donnée, un cheval est d'autant plus performant que la concentration en acide lactique de son sang est faible.



2 Chimie de la vision (4 pts)

Le mécanisme de la vision fait intervenir deux types de photorécepteurs : les cônes et les bâtonnets. Ces cellules tapissent la rétine. Les bâtonnets sont sensibles à la luminosité ; un signal nerveux y est émis sous l'effet d'un signal lumineux.

Les bâtonnets contiennent de la rhodopsine, assemblage d'une protéine, l'opsine, et d'une molécule, le rétinol, emboîté dans l'opsine. À l'obscurité, le rétinol est nommé "rétinal Z" à cause de la liaison entre les atomes de carbone C₄ et C₅. Il est lié par l'atome de carbone 1 à l'extrémité d'un acide α -aminé de l'opsine, et sa forme s'ajuste à celle de l'opsine.



Rétinal

Sous l'effet de la lumière, les doubles liaisons C=C du rétinol se déplacent. La liaison entre les atomes de carbone 4 et 5 devient momentanément une liaison simple. Le rétinol peut s'isomériser en rétinol "tout E", dont la forme n'est plus adaptée à celle de l'opsine ; il s'en détache donc. Cette isomérisation s'accompagne de la création d'un flux nerveux.

Le rétinol "tout E" est ensuite retransformé en rétinol, puis en "rétinal Z", qui peut de nouveau se combiner à la molécule d'opsine : la rhodopsine est régénérée en quelques millisecondes.

1. Représentez la molécule de rétinol "tout E" en considérant que seule la double liaison C₄-C₅ subit une modification de configuration.
2. Quelle est la relation de stéréoisomérisation entre le "rétinal Z" et le rétinol "tout E" ?
3. Le passage d'une forme à l'autre nécessite la rupture d'une liaison : quelle est l'origine de l'énergie nécessaire ?
4. À votre avis, que se passerait-il si le rétinol "tout E" ne reformait pas le "rétinal Z" ?

Références : les exercices de ce sujet sont extraits d'un sujet de Baccalauréat Série S (Liban 2013) et de *Physique-Chimie Tle S*, Ed. Nathan (2012).