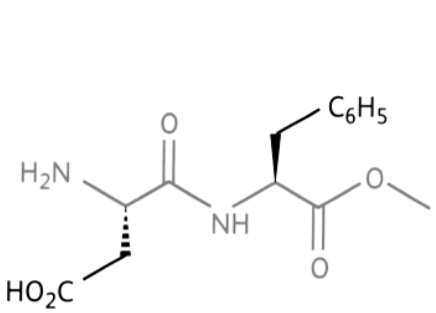
CM80 : Examen final

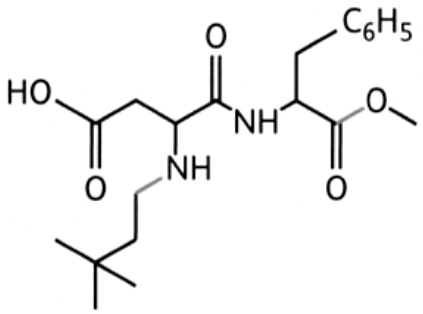
Durée : 2 heures — Documents et calculatrices autorisés.

Résolvez au choix 3 des 4 exercices proposés. Les exercices sont indépendants.

1 Aspartame et neotame (6,67pts)

Cet exercice porte sur la molécule d'aspartame et sa géométrie, son hydrolyse, et la synthèse d'une molécule pouvant remplacer l'aspartame : le neotame.
Voici les formules topologiques de l'aspartame et du néotame :





1.1 La molécule d'aspartame

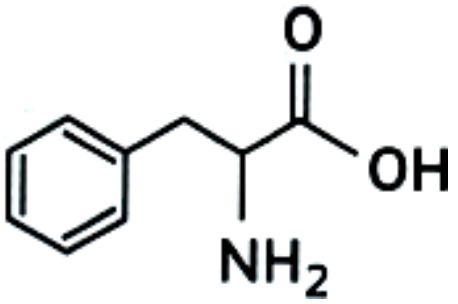
L'aspartame est un édulcorant de synthèse, obtenu à partir de deux acides α-aminés. Sa formule topologique est donnée ci-dessus, en représentation de Cram.
1. Identifiez les atomes de carbone asymétriques.
2. Dessinez l'énantiomère de l'aspartame, sans modifier la position des atomes de la chaîne horizontale (en grisé).
3. Dessiner les deux diastéréoisomères de l'aspartame.
4. Seul l'aspartame a un goût sucré, ses trois stéréoisomères de configuration ont un goût amer. Que peut-on en déduire concernant les récepteurs du goût sucré de l'être humain ?

1.2 Neotame vs aspartame

Depuis le 22 décembre 2009, le néotame tend à remplacer l'aspartame comme édulcorant de synthèse. Son incidence sur la santé a fait l'objet d'études contradictoires. Voici trsoi explications différentes qui justifient l'utilisation du néotame :

(A) le néotame, contrairement à l'aspartame, en contient pas de phénylalanine ;
(B) l'hydrolyse du néotame ne produit pas de phénylalanine ;
(C) dans les conditions biologiques de la digestion, l'hydrolyse du néotame ne produit pas de phénylalanine.

La formule semi-développée de la phénylalanine est donnée ci-contre. Indiquez laquelle de ces explications vous semble la plus probable, et expliquez pourquoi les autres semblent erronées.



1.3 Synthèse du neotame

Deux des liaisons qu'il faut créer pour synthétiser le néotame sot identifiées sur la formule topologique donnée plus haut (en grisé).
1. Proposez trois molécules à faire réagir ensemble pour créer ces liaisons.
2. Proposez un scénario pour réaliser cette synthèse à partir d'acides α-aminés en utilisant des groupes protecteurs dont on ne précisera pas la structure.
Données : quelques réactions possibles :

$$R - Cl + H_2N - R' \rightarrow R - NH - R' + HCl$$

$$R - CO_2H + HO - R' \rightarrow R - C(=O)O - R' + H_2O$$

$$R - CO_2H + H_2N - R' \rightarrow R - C(=O)(NH) - R' + H_2O$$

2 Variations sur le glucose (6,67pts)

Cet exercice consiste en l'analyse électrochimique de la photosynthèse suivie d'une étude cinétique de l'hydrolyse du saccharose

2.1 Photosynthèse

« Chez les végétaux supérieurs, le dioxyde de carbone de l'air pénètre dans les feuilles par les stomates et atteint les chloroplastes des cellules chlorophylliennes, lieu de la réduction photosynthétique du dioxyde de carbone.

La photosynthèse est la succession de deux phases :

- une phase photochimique dans laquelle grâce à la collecte des photons par les pigments, un ensemble d'oxydo-réductions permet l'oxydation de l'eau, la production de dioxygène et de composés RH_2 et *ATP* (adénosine triphosphate) ;
- dans le stroma, une phase non photochimique permet l'incorporation et la réduction du CO_2 pour la synthèse des glucides...

Toutes les activités des cellules consomment de l'*ATP*... Toute cellule vivante régénère son *ATP* en oxydant des molécules organiques par processus respiratoire ou fermentaire. Au cours de ces réactions, la matière carbonée est minéralisée sous forme de CO_2. »

1. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction relatives aux couples :

a. O_2/H_2O ;

b. $CO_2/C_6H_{12}O_6$.

2. La respiration des cellules est une transformation spontanée. Il se produit l'oxydation du glucose $C_6H_{12}O_6$ en dioxyde de carbone.

Écrire l'équation de la réaction correspondante.

3. Pourquoi dit-on que la matière carbonée est minéralisée sous forme de dioxyde de carbone ?

4. La photosynthèse est-elle une transformation spontanée ou forcée ? Justifier.
Quel est le rôle joué par la lumière ?

5. Établir une analogie entre le fonctionnement des cellules d'une plante verte en présence ou en l'absence de lumière et le cycle de fonctionnement, charge-décharge, d'un accumulateur.

2.2 Sucre inverti

afin d'augmenter le pouvoir sucrant du saccharose S $C_{12}H_{22}O_{11}$ (le sucre ordinaire), celui-ci est hydrolysé en fructose et glucose selon la réaction d'équation :

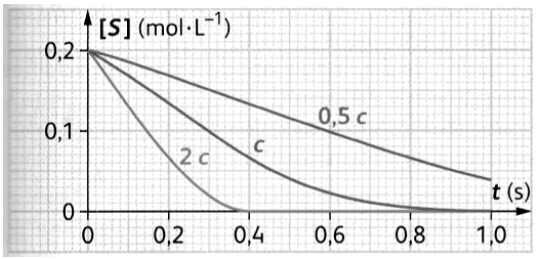
$$C_{12}H_{22}O_{11} + ... \rightarrow C_6H_{12}O_6 \text{ (glucose)} + C_6H_{12}O_6 \text{ (fructose)}$$

Cette réaction est catalysée par l'enzyme invertase. Le mélange obtenu est appelé "sucre inverti", entrant dans la composition de certains bonbons.

1. Quelle est la relation liant le glucose et le fructose ?

2. Quelle est la petite molécule qui réagit avec le saccharose ? À quelle grande famille de transformations organiques cette réaction appartient-elle ?

Le graphique ci-contre rassemble des résultats de simulation du suivi temporel de cette réaction.



3. On appelle temps de demi-réaction $t_{1/2}$ le temps au bout duquel la moitié du saccharose introduit a été consommé. Déterminez le temps de demi-réaction pour chaque expérience. Quelle est l'influence de la concentration de catalyseur ?

4. D'après la courbe obtenue pour une concentration en catalyseurs de $0,5\,c$, quelle est l'ordre courant de cette réaction par-rapport au saccharose S ?

3 Dosage du glucose libre d'un jus de fruit (6,67pts)

Cet exercice présente une méthode de dosage par étalonnage spectrophotométrique, après transformation redox du glucose.

3.1 Mélange initial

On prélève un vollume $V = 2,0\,mL$ d'une solution (incolore) de jus de fruit que l'on verse dans une fiole jaugée de 50,0 mL. On y ajoute un volume $V_0 = 20,0\,mL$ d'une solution colorée de diiode, de concentration $c_0 = 2,0.10^{-2}\,mol.L^{-1}$. On complète au trait de jauge par une solution d'hydroxyde de sodium afin de maintenir un excès d'ions hydroxyde dans le milieu réactionnel. On note n_G la quantité de glucose initialement présent.
Quelle est la quantité n_D de diiode initialement introduit ?

3.2 Réaction entre le glucose et le diiode

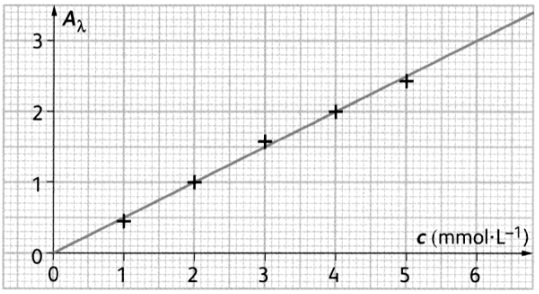
Le glucose (que l'on note RCHO) réagit avec le diiode. Il se forme alors des ions iodure $I^-_{(aq)}$ et le glucose se transforme en ion gluconate $RCO_2{}^-{}_{(aq)}$.
Dans le mélange étudié, on suppose que seul le diiode est coloré. L'équation de la réaction totale est :

$$I_2 + RCHO + 3\,HO^- \rightarrow 2\,I^- + RCO_2{}^- + 2\,H_2O$$

1. Identifiez les couples Ox/Red et écrivez leurs demi-équations pour justifier l'écriture de cette équation-bilan.
2. Au bout d'une demi-heure, l'aspect de la solution n'évolue plus, celle-ci restant partiellement colorée. Quel est le réactif limitant ?
3. Écrivez le tableau d'avancement de cette réaction : état initial, état intermédiare (avancement x quelconque) et état final (x_{max}).
4. Montrez que la quantité de glucose n_G introduit dans la solution s'écrit :$n_G = n_D - n_R$, où n_R est la quantité de diiode n'ayant pas réagi.

3.3 Dosage du diiode en excès

On souhaite déterminer la quantité de diiode n'ayant pas réagi. Pour cela, on prépare 5 solutions S_i de diiode de concentrations différentes et on mesue l'absorbance maximale $A_{\lambda,i}$ de chacune (cf. courbe d'étalonnage ci-contre).



1. L'absorbance du mélange étudié vaut 1,5. Estimez la concentration en diiode restant dans la solution.
2. Déduisez-en la quantité n_R de diiode restant, puis la quantité n_G de glucose initialement introduit.
3. Calculez enfin la quantité n'_G et la masse m_G de glucose présents dans un litre de jus de fruit.

Donnée : masse molaire du glucose : $M = 180\,g/mol$.

4 Dioxyde de soufre (6,67pts)

Cet exercice porte sur un contrôle de qualité de l'air par dosage potentiométrique.

Le dioxyde de soufre SO_2 est un gaz présent dans l'air pollué. Lorsque l'on fait barboter un grand volume d'air dans un litre d'eau, le dioxyde de soufre se dissout dans l'eau. Il est possible, par la suite, de le titrer en solution à l'aide d'une solution de permanganate de potassium ($K^+(aq)$, $MnO_4^-(aq)$) ; une réaction d'oxydoréduction se produit alors. La concentration massique du dioxyde de soufre dans l'air pollué est ainsi déduite de ce titrage.

Prélèvements de polluants (dioxyde de soufre, particules en suspension, etc.) par une station mobile du réseau national ATMO.

Lorsque la concentration massique en dioxyde de soufre dépasse 500 µg par m^3, la population est alertée.
Une solution S est préparée en faisant barboter un volume de $1{,}00 \times 10^4$ m^3 d'air pollué dans un volume $V_0 = 1{,}00$ L d'eau. Un volume $V_1 = 10{,}0$ mL de cette solution est versé dans un bécher de 100 mL. La solution violette de permanganate de potassium de concentration $c = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1} est ensuite versée goutte à goutte jusqu'à persistance de la coloration violette de la solution.

a. Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont :
$SO_4^{2-}(aq)/SO_2(aq)$;
$MnO_4^-(aq)/Mn^{2+}(aq)$.
En déduire que l'équation de la réaction support de titrage s'écrit :

$$2\,MnO_4^-(aq) + 5\,SO_2(aq) + 2\,H_2O(\ell) \rightarrow 4\,H^+(aq) + 5\,SO_4^{2-}(aq) + 2\,Mn^{2+}(aq)$$

b. Définir l'équivalence de ce titrage.

c. Donner la relation entre la quantité n_1 de dioxyde de soufre initialement présente dans la solution S et la quantité n_e d'ions permanganate introduite à l'équivalence.

d. Sachant que le volume équivalent V_e du titrage est égal à 8,0 mL, en déduire la concentration molaire c_1 en dioxyde de soufre dissous dans la solution S.

e. Calculer la masse m_1 de dioxyde de soufre présente dans un volume $V_0 = 1{,}00$ L de la solution S.

f. En déduire la masse m_2 de dioxyde de soufre gazeux par mètre cube d'air pollué.

g. Exprimer cette masse en µg. Le seuil d'alerte est-il atteint ?