

L'usage d'une calculatrice N'EST PAS autorisé

EXERCICE I : SURVEILLANCE DE LA GLYCÉMIE (9 points)

Le diabète est un trouble de l'organisme concernant l'assimilation, l'utilisation et le stockage des sucres apportés par l'alimentation. Cela se traduit par un taux de glucose dans le sang (encore appelé glycémie) élevé : on parle d'hyperglycémie.

D'après <https://www.federationdesdiabetiques.org/information/diabete>

Normes concernant la glycémie :

Une personne non-diabétique présente une glycémie à jeun comprise entre 3,5 et 6,1 mmol.L⁻¹. Un taux supérieur peut faire craindre une mauvaise régulation de la glycémie : on commence à parler de diabète lorsque deux mesures successives de la glycémie à jeun sont égales ou supérieures à 7 mmol.L⁻¹.

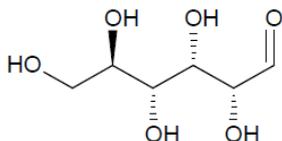
Pour une personne diabétique, les objectifs glycémiques sont fixés entre 4 et 7 mmol.L⁻¹ avant le repas et inférieur à 9 mmol.L⁻¹ environ 2 heures après le repas.

Données :

- Masse molaire du glucose : 180 g.mol⁻¹

1. Le glucose

Le glucose est un glucide qui fait partie des hexoses. Dans la nature, le glucose, dans une configuration à chaîne ouverte (non cyclique), se trouve sous forme de D-glucose dont la représentation de Cram est donnée ci-dessous.



1.1. La molécule de glucose.

- 1.1.1. Donner la formule brute du D-glucose.
- 1.1.2. Recopier la formule du D-glucose ci-dessus, identifier les groupes caractéristiques de cette molécule et nommer la fonction associée à chacun d'eux.

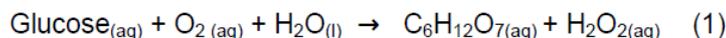
1.2. Stéréoisomérisation.

- 1.2.1. Identifier sur la représentation de la question précédente les atomes de carbone asymétriques en les repérant par un astérisque.
- 1.2.2. Représenter le L-glucose, énantiomère du D-glucose.
- 1.2.3. Représenter un diastéréoisomère du D-glucose.

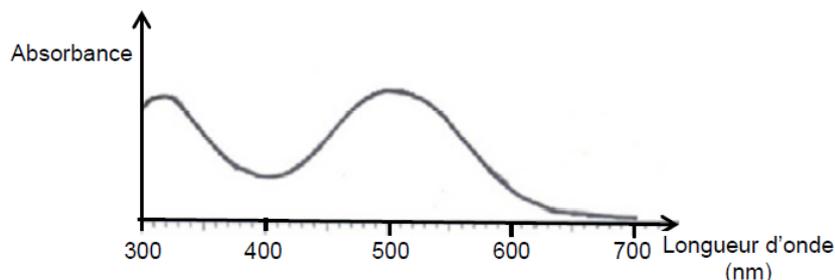
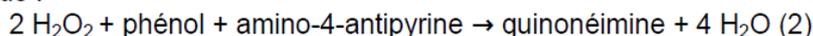
2. Étude d'une réaction permettant le dosage du glucose

En laboratoire d'analyse médicale, on utilise deux réactions enzymatiques pour déterminer le taux de glucose dans le sang.

Dans un premier temps, en présence de glucose-oxydase, le glucose est oxydé par le dioxygène dissous en acide gluconique avec formation de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . L'équation de cette réaction, notée par la suite (1), est la suivante :



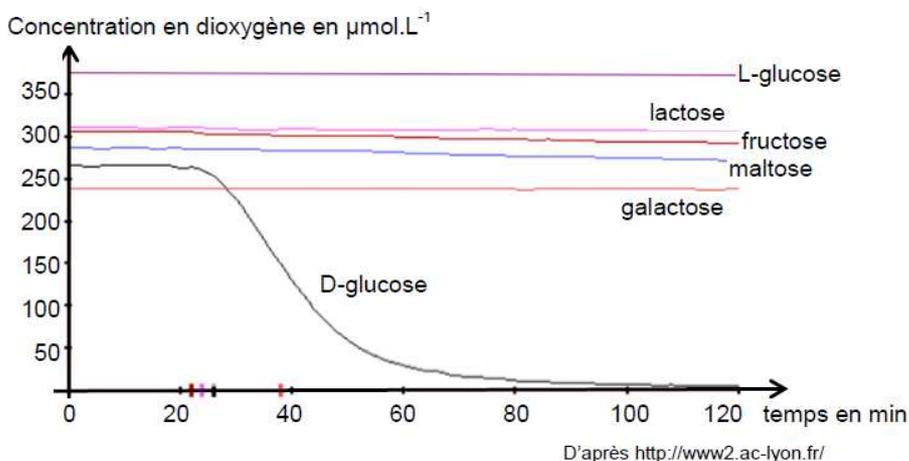
Dans un second temps, en présence d'une seconde enzyme, la peroxydase, le peroxyde d'hydrogène formé par la réaction (1) est dosé selon la réaction (2) ci-dessous :



Spectre d'absorption de la quinonéimine

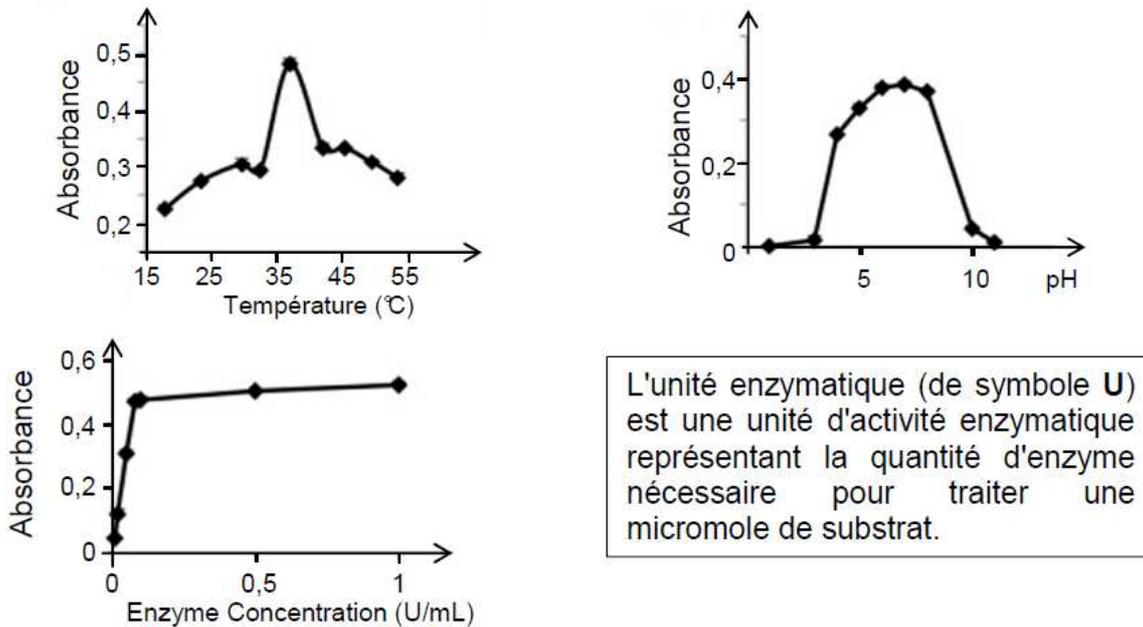
2.1. Donner le rôle d'une enzyme.

2.2. Au laboratoire, différents sucres sont mis en présence de glucose-oxydase. On suit l'évolution de la concentration en dioxygène au cours du temps dans le milieu réactionnel. On obtient les courbes ci-dessous :



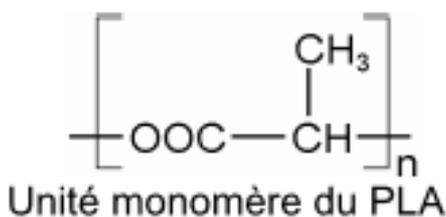
Commenter ces courbes et indiquer la propriété de la glucose-oxydase ainsi mise en évidence.

- 2.3. Lorsque la réaction (2) est terminée, on mesure l'absorbance de la solution à l'aide d'un spectrophotomètre pour déterminer la concentration en quinonéimine.
- 2.3.1. Sur quelle longueur d'onde du domaine du visible le spectrophotomètre doit-il être réglé ? Justifier.
- 2.3.2. Pour une personne non-diabétique avec une glycémie maximale à jeun, déterminer la concentration maximale en quinonéimine.
- 2.4. Les trois courbes ci-dessous donnent l'évolution de l'absorbance de solutions siéges de la transformation (2) dans différentes conditions de température, de pH et de concentration enzymatique et à la longueur d'onde d'étude choisie. Proposer, en justifiant, des conditions *a priori* optimales pour réaliser le dosage du glucose en laboratoire d'analyses.



D'après C.D. Fernando, P. Soysa / MethodsX 2 (2015) 283–291

Le PLA (Poly Lactique Acide) est préparé, comme son nom l'indique, à partir d'acide lactique, lui-même tiré de la biomasse, ce qui lui vaut d'être classé parmi les biopolymères. La fabrication d'origine biologique et renouvelable du PLA, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité en font dans certaines applications un concurrent intéressant des matières plastiques « classiques » issues de produits pétroliers.



5- Nommer la fonction chimique présente dans la chaîne macromoléculaire du PLA. Nommer d'autres familles de réaction en chimie organique.

6- Compléter les représentations de la molécule représentée SUR L'ANNEXE A RENDRE AVEC VOTRE COPIE

7- Les composés suivants sont-ils stéréoisomères ? Si oui, précisez s'il s'agit de stéréoisomères de conformations ou de configuration.



8- Utilisé dans la synthèse automatisée des peptides mise au point par Robert Bruce Merrifield, le dicyclohexylcarbodiimide.

(DCC) est un réactif utile dans la synthèse des amides à partir des acides carboxyliques. Sa structure est représentée sur la FIGURE 1.

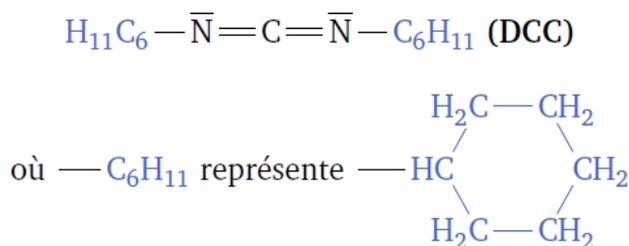


FIGURE 1 – Le dicyclohexylcarbodiimide

8.1. En justifiant la réponse SUR VOTRE COPIE, identifier le site accepteur de doublet d'électrons dans le groupe $\text{N}=\text{C}=\text{N}$.

On étudie la synthèse du N-méthyléthanimide $\text{CH}_3\text{CO NH CH}_3$ à partir de l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. La première étape du mécanisme réactionnel est représentée sur la FIGURE 2 VOIR L'ANNEXE

8.2. En justifiant SUR L'ANNEXE, identifier le site donneur de doublet d'électrons dans l'acide éthanoïque. Le relier par une flèche courbe au site accepteur du DCC, identifié à la question 8.1., et représenter toute autre flèche courbe qui explique la formation de l'espèce a.

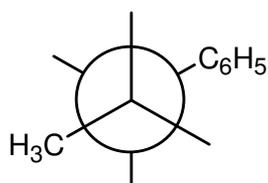
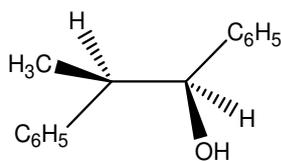
8.3. Après réarrangement interne de l'espèce a en une espèce b, l'étape suivante passe par la réaction de la méthanimine sur l'espèce b, représenté sur la FIGURE 3. VOIR L'ANNEXE

SUR L'ANNEXE, relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur et représenter toute autre flèche courbe qui explique la formation de l'espèce c.

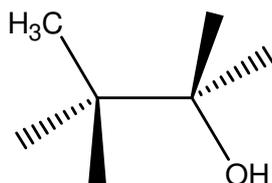
Données Les valeurs de l'électronégativité, dans l'échelle actuelle de Pauling, des éléments carbone, azote et oxygène, sont respectivement égales à 2,6, à 3,0 et à 3,4.

EXERCICE 1
ANNEXE A RENDRE AVEC VOTRE COPIE

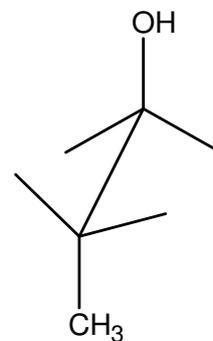
6- Compléter les représentations de la molécule suivante



1



2



3

Question 8.2.

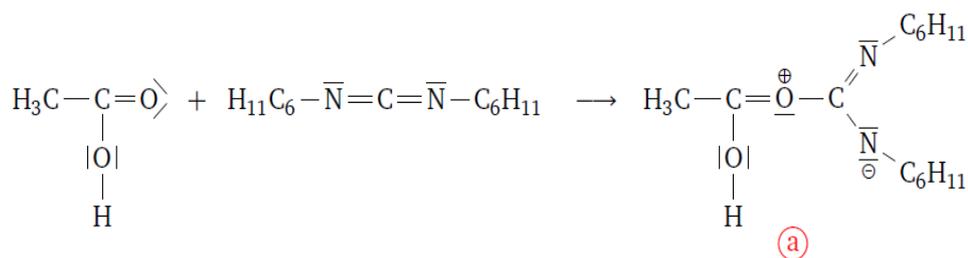


FIGURE 2 – Première étape du mécanisme réactionnel

Question 8.3.

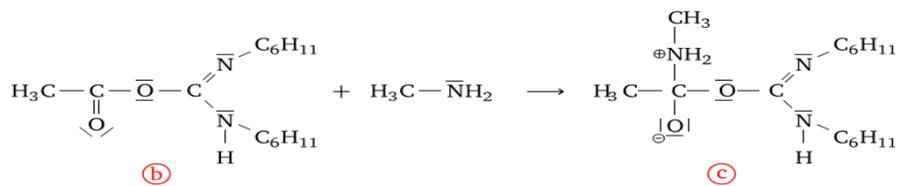


FIGURE 3 – étape suivante du mécanisme réactionnel

Bac S 2019 Centres étrangers & Pondichéry

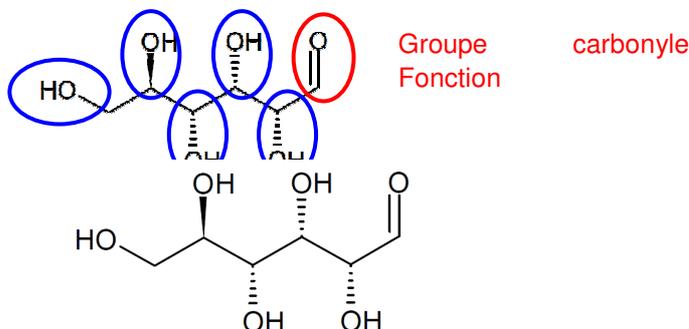
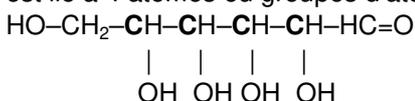
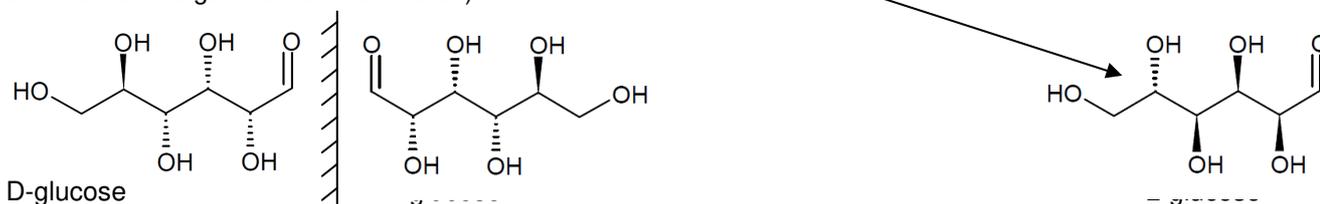
Correction

EXERCICE I. SURVEILLANCE DE LA GLYCÉMIE (9 points)

1. Le glucose

1.1.1. La formule brute du glucose est : $C_6H_{12}O_6$.

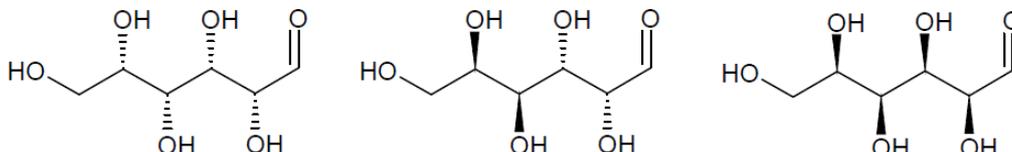
1.1.2.

aldéhydeGroupe hydroxyle
OH
5 fonctions alcool1.2.1. Un atome de carbone asymétrique C^* est lié à 4 atomes ou groupes d'atomes différents.1.2.2. Le L-glucose étant l'énantiomère du D-glucose, il est l'image du D-glucose dans un miroir (on peut également inverser la configuration de tous les C^*).

D-glucose

1.2.3. Pour représenter un diastéréoisomère du D-glucose, il faut inverser la configuration d'un ou plusieurs C^* mais pas tous (sinon on obtient l'énantiomère).

Exemples de réponse possibles :



2. Étude d'une réaction permettant le dosage du glucose

2.1. Une enzyme est un **catalyseur** : sa présence diminue la durée d'une réaction chimique.**Rq (Hors Programme) :** il existe des catalyseurs enzymatiques inhibiteurs qui augmentent la durée d'une réaction chimique.2.2. La concentration en dioxygène (réactif de la réaction (1)) diminue rapidement uniquement pour le D-glucose : cela met en évidence le caractère **sélectif** du catalyseur glucose-oxydase qui ne diminue pas la durée de réaction des autres sucres.2.3.1. On choisit la longueur d'onde où l'espèce colorée absorbe beaucoup afin de diminuer l'incertitude relative sur les mesures d'absorbance. Ici on choisit $\lambda = 500 \text{ nm}$.Complément : Supposons que l'incertitude absolue sur la mesure de l'absorbance soit égale à $U(A) = 0,10$.On mesure une absorbance $A = 1,00 \pm 0,10$ alors l'incertitude relative est $\frac{U(A)}{A} = \frac{0,10}{1,00} = 10\%$.Si on mesure une absorbance plus faible $A = 0,20 \pm 0,10$ alors $\frac{U(A)}{A} = \frac{0,10}{0,20} = 50\%$ l'incertitude relative devient très élevée.2.3.2. En utilisant les équations des réactions (1) et (2), on déduit que pour 1 mole de glucose, on obtient 1 mole de H_2O_2 lors de la réaction (1) qui permettra d'obtenir $\frac{1}{2}$ mole de quinonéimine lors de la réaction (2).D'après l'énoncé, la glycémie (concentration en glucose) maximale à jeun est $6,1 \text{ mmol.L}^{-1}$; elle correspond donc à une concentration maximale en quinonéimine de $3,1 \text{ mmol.L}^{-1}$.

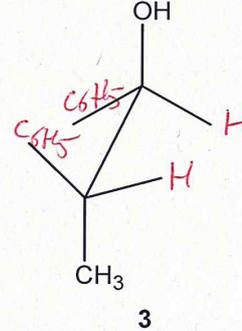
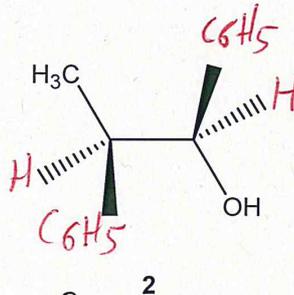
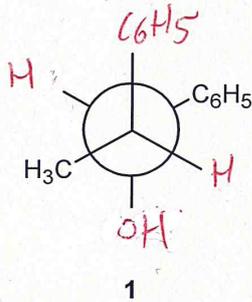
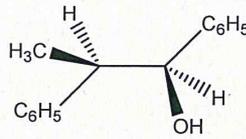
2.4. Les conditions a priori optimales sont :

- la température est proche de 37°C (maximum d'absorbance) ;

- le pH est proche de 7 (maximum d'absorbance);
- une concentration en enzyme supérieure à 0,1 U/mL (au-delà, l'effet est beaucoup moins significatif).

5. Fonction ester groupe carboxyle

6- Compléter les représentations de la molécule suivante



Question 7. a) conformations b) configurations.

Question 8.1. $\bar{N} = C = \bar{N}$ N possède des doublets d'e⁻ non liants: site Nucléophile
C : site électrophile accepteur d'e⁻

Question 8.2.

Question 8.2.

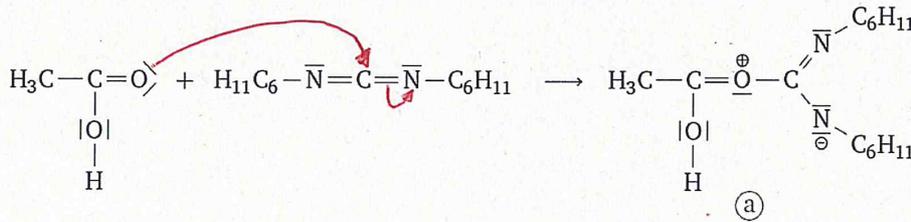


FIGURE 2 - Première étape du mécanisme réactionnel

Question 8.3.

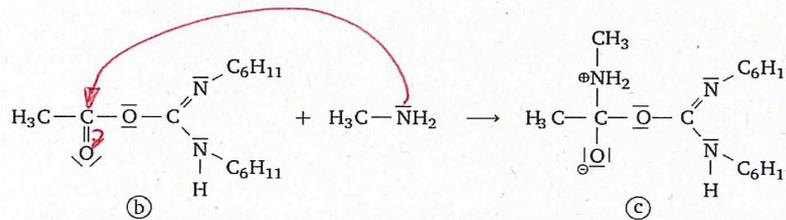


FIGURE 3 - étape suivante du mécanisme réactionnel