

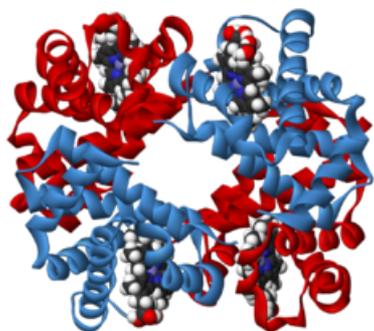
--	--

I) L'hémoglobine : sa constitution, sa couleur et son dosage dans le sang. (page / 9)

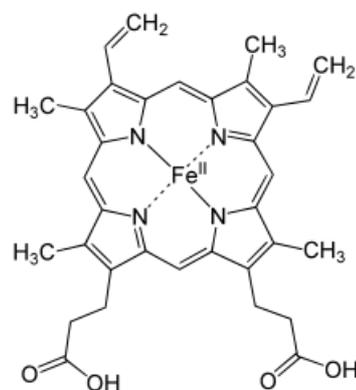
Le but de cet exercice est de relier vos connaissances à un texte écrit en *italique*. (tiré en partie de <http://www.vulgaris-medical.com/encyclopedie/hemoglobine-2241/physiologie.html>)

L'hémoglobine est une protéine dont la principale fonction est le transport du dioxygène dans l'organisme humain et chez les autres vertébrés. L'hémoglobine est constituée de la globine (partie protéique) et de l'hème. La partie protéinée de la globine se présente sous forme de chaînes d'acides aminés, qui sont attachées les unes aux autres, s'enroulent sur elles-mêmes et présentent d'autre part sur un côté une petite poche où vient se loger l'hème.

L'hème est constituée d'une molécule de porphyrine liée à un ion fer (+II). Cet ion Fe^{2+} permet la fixation de molécules comme celle de dioxygène.



Globine



Hème : porphyrine liée à un ion Fe^{2+}

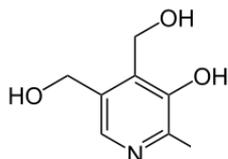
1) Sachant qu'une protéine est une molécule organique qui contient les mêmes éléments que ceux trouvés dans l'hème (hormis l'élément Fer) : a) Donner la liste des atomes intervenants dans la globine. On demande ici leurs noms. (/2)

b) Donner le nombre de liaisons covalentes formées par 2 atomes cités précédemment : (/2)

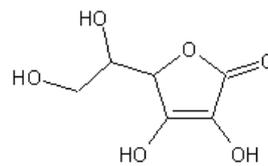
- un qui respecte la règle du duet (on ne demande aucune justification) :

- un qui respecte la règle de l'octet (on ne demande aucune justification) :

Les substances nécessaires à la formation de l'hémoglobine sont : le fer (sous forme d'ions Fe^{2+}), le cuivre (sous forme d'ions Cu^{2+}), la vitamine B 12, l'acide folique, la vitamine B6, la vitamine C (voir formules topologiques ci-dessous)



La pyridoxine (appelée aussi vitamine B6)



La vitamine C

2) Donner à partir de la formule topologique de la vitamine B6.

a) la formule semie développée de cette molécule : (/3)

b) la formule brute de cette molécule : (/2)

Chez l'homme, le sang contient 130 à 180 g/L (8,1 à 11,2 mmol/L) d'hémoglobine.

Chez la femme, le sang contient 120 à 160 g/L (7,4 à 9,9 mmol/L) d'hémoglobine.

L'hémoglobine renferme 65 % du fer de l'organisme, soit 2,5 à 3,0 g.

3) Montrer que la masse molaire de l'hémoglobine a une valeur supérieure à 10 kg/mol :

On veillera dans la réponse donnée à utiliser les symboles des différentes grandeurs utilisées.

(/4)

Rôle de l'hémoglobine

L'hémoglobine permet le transport de dioxygène dans les tissus. Elle sert également à transporter le gaz carbonique (ou dioxyde de carbone) des organes (muscles, cœur, etc...) vers les poumons.

4) Donner les formules de Lewis des molécules de dioxygène et de dioxyde de carbone transportées par l'hémoglobine. (on ne demande aucune justification).

(/2)

5) Quelle est la structure géométrique des liaisons autour de l'atome d'azote dans la molécule de vitamine B6 ? Argumenter.

(/5)

L'hémoglobine chargée de dioxygène se nomme oxyhémoglobine. Chaque molécule d'hème permet la fixation d'une molécule de dioxygène lors de son passage dans les poumons. Arrivée dans les tissus, l'hémoglobine lâche le dioxygène qu'elle a emprisonné et repart chargée de gaz carbonique. Le trajet s'effectue ensuite à partir des tissus vers les poumons où est libéré le gaz carbonique qui est ensuite rejeté dans l'air, expiré par les poumons.

La coloration « rouge » du pigment de l'hémoglobine donne sa couleur au sang oxygéné qui circule dans les artères.

Quand il est chargé en gaz carbonique, ou en absence de dioxygène (l'hémoglobine, dans ce cas, se nomme désoxyhémoglobine), la couleur du sang devient plus sombre, tirant plus sur le bleu.

L'hème est la structure qui donne, en grande partie, la couleur à l'hémoglobine.

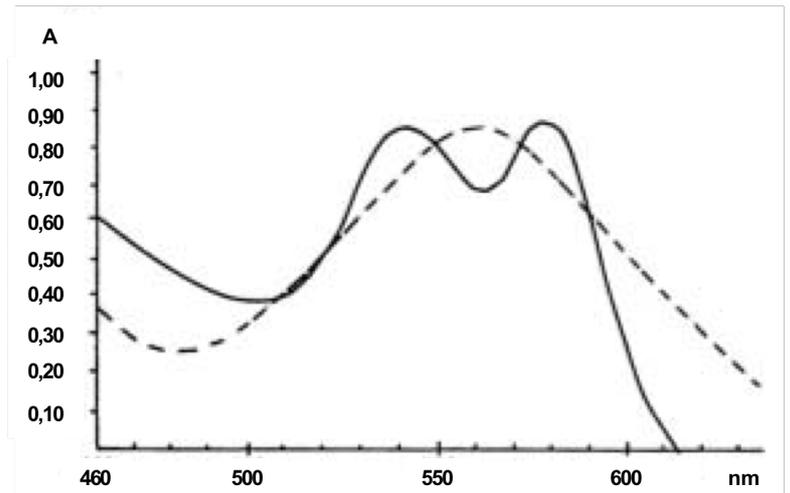
6) Donner une explication au fait que la molécule de porphyrine (contenue dans l'hème de l'hémoglobine), c'est à dire l'hème sans ions Fe^{2+} , soit probablement colorée.

(/4)

On a représenté, ci-dessous, les spectres d'absorption de l'oxyhémoglobine (—) et de la désoxyhémoglobine (- - -) de 460 à 600 nm, pour $c = 1200 \text{ g/L}$, un trajet optique de 1,0 cm, dans l'eau distillée, à $\text{pH} = 7$, à 20°C .

(page sur /17)

- 7) Quels sont le nom et le symbole de la grandeur observée ici sur l'axe des abscisses, l'unité de l'absorbance A portée sur l'axe des ordonnées ? (on ne demande aucune justification). (1,5)



- 8) D'après les informations portées au dessus de la courbe, de quels paramètres dépend la couleur de ces 2 molécules ? (1,5)

- 9) Quelle est la valeur de l'absorbance maximale pour une solution aqueuse de l'oxyhémoglobine de concentration $C = 1200 \text{ g/L}$? On laissera les tracés nécessaires sur la courbe correspondante (on ne demande aucun calcul précis) : (1)

- 10) Essayer, à partir de ces courbes, d'expliquer la couleur rouge/magenta observée pour l'oxyhémoglobine : (3)

- 11) a) Énoncez par une phrase la loi de Beer Lambert. (2)

- b) Quelle est la longueur d'onde à utiliser pour une application expérimentale optimale de la loi de Beer Lambert dans le cas de l'oxyhémoglobine ? On laissera les tracés nécessaires sur la courbe correspondante. (On demande de justifier mais on ne demande aucun calcul précis). (3)

- c) Si on utilisait une DEL dans un colorimètre, quelle serait la couleur d'émission de celle-ci ? (1)

- d) Quelle serait l'absorbance mesurée pour une solution d'oxyhémoglobine de concentration de 180 g/L (cas limite pour un homme), pour un trajet optique de 1,0 cm, dans l'eau distillée, à $\text{pH} = 7$, à 20°C , à la longueur d'onde trouvée en question 11b) ? On veillera dans la réponse donnée à utiliser les symboles des différentes grandeurs utilisées. (4)

II) La métallurgie du fer : réaction chimique, tableau d'avancement.

(page sur /14)

Pour obtenir du fer, on réalise une réaction chimique utilisant comme réactifs :

l'oxyde de fer de formule Fe_3O_4 (solide trouvé dans le minerai à l'état naturel). le monoxyde de carbone à l'état gazeux .
Il se forme du fer solide (sous forme monoatomique) et du dioxyde de carbone gazeux.

Données : masses molaires en g/mol : $M(\text{Fe}) = 55,8$; $M(\text{O}) = 16,0$; $M(\text{C}) = 12,0$

On symbolisera par n_1 la quantité de matière initiale en oxyde de fer, n_2 celle en monoxyde de carbone.

1) Déterminer, à l'état initial, la quantité de matière d'oxyde de fer sachant qu'on part de 1 tonne soit $1,00 \cdot 10^3$ kg d'oxyde de fer.

(/4)

2) Compléter l'équation de réaction dans le tableau d'avancement en précisant les états physiques des espèces.

3) Sachant qu'à la fin de la réaction, l'oxyde de fer a totalement disparu, compléter le tableau d'avancement suivant en utilisant seulement les symboles : n_1 , n_2 , x , x_{max} , sans aucune valeur chiffrée (sauf la valeur zéro) :

Equation chimique	+ → + 4 CO ₂			/2
Quantité de matière état initial (mol)			/0,25	/0,25
Quantité de matière au cours de la réaction				
Quantité de matière état final (mol)	/0,25	/0,25	/0,25	/0,25

On réalisera le calcul de l'avancement maximal :

(/1,5)

4) Quelle est la quantité de matière minimale en monoxyde de carbone à mettre en présence initialement avec l'oxyde de fer pour que cet oxyde disparaisse totalement (c'est-à-dire pour que la quantité de matière finale en monoxyde de carbone soit nulle) ?

(/2)

5) Quelle est la masse de fer recueillie pour une tonne d'oxyde de fer utilisée initialement ?

(/3)

Correction : noté en fait sur 50 car un peu long au lieu de (/55 pts) soit 55 mn, moyenne de 2 classes : 10,0 et 11,0
Note la plus haute 16, la plus basse 1,5, questions les moins réussies : l)3) et l)11)d) cad les calculs avec extraction de données

l) L'hémoglobine : sa constitution, sa couleur et son dosage dans le sang. (page / 9)

1) Sachant qu'une protéine est une molécule organique qui contient les mêmes éléments que ceux trouvés dans l'hème (hormis l'élément Fer) : a) Donner la liste des atomes intervenants dans la globine. On demande ici leurs noms. (/2)

Les atomes intervenants dans la globine sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote (4*0,5) si ion fer cité -0,5

b) Donner le nombre de liaisons covalentes formées par 2 atomes cités précédemment : (/2) (1*2)

- un qui respecte la règle du duet (aucune justification demandée): **l'atome d'hydrogène forme 1 liaison covalente**

- un qui respecte la règle de l'octet : **l'atome d'oxygène par exemple forme 2 liaisons (0,25 si 2 atomes cités bleus)**

2) Donner à partir de la formule topologique de la vitamine B6 (**autre énoncé : la vitamine C**)

a) la formule semie développée de cette molécule : (/3) voir cours

b) la formule brute de cette molécule : (/2) **pyridoxine : C₈H₁₁NO₃ vitamine C : C₆H₈O₆**
(1,25 si 1 indice faux , 1 si 2 faux, 0,5 si 3 faux0,5) (1 si 1 faux, 0,5 si 2 faux, 0 si 3 faux)

Quantité d'hémoglobine normale dans le sang (page /15)

Chez l'homme, le sang contient 130 à 180 g/L (8,1 à 11,2 mmol/L) d'hémoglobine. Chez la femme, le sang contient 120 à 160 g/L (7,4 à 9,9 mmol/L) d'hémoglobine. 3) Montrer que la masse molaire de l'hémoglobine a une valeur supérieure à 10 kg/mol :

On veillera dans la réponse donnée à utiliser les symboles des différentes grandeurs utilisées. (/4)

Pour 1 L de sang, une masse de m = 180 g correspond à une quantité de matière n = 11,2 mmol = 11,2 * 10⁻³ mol

La masse molaire de l'hémoglobine est donc M = m / n = 180 / (11,2 * 10⁻³) = 180 * 10³ / 11,2 = 16,1 * 10³ g = 16,1 kg
(0,5) (0,5*2) (0,5) (0,5) (1) (0,5)

Rôle de l'hémoglobine

4) Formules de Lewis du dioxygène (1)  , du dioxyde de carbone voir cours (1) (-0,5 si pas doublets non liants) (/2)

5) Quelle est la structure géométrique des liaisons autour de l'atome d'azote dans la molécule de vitamine B6 ?

Argumenter. **autre : d'un atome de carbone doublement lié dans la molécule de vitamine C ? (1/5)**

Dans la vitamine B6, l'atome d'azote N est engagé dans 3 densités électroniques (1) : 1 double liaison, 1 simple liaison, 1 doublet non liant (+0,5 si 3 cités). D'après la théorie de répulsion maximale (1) des densités électroniques (1) autour d'un atome, la structure géométrique des liaisons autour de cet atome est triangulaire (2) (plane). Dans la molécule de vitamine C, l'atome de carbone est engagé dans 3 densités électroniques : 1 double liaison, 2 simples liaisons. Même conclusion.

La coloration « rouge » du pigment de l'hémoglobine donne sa couleur au sang oxygéné qui circule dans les artères. Quand il est chargé en gaz carbonique, ou en absence de dioxygène (l'hémoglobine, dans ce cas, se nomme désoxyhémoglobine), la couleur du sang devient plus sombre, tirant plus sur le bleu. L'hème est la structure qui donne, en grande partie, la couleur à l'hémoglobine.

6) Donner une explication au fait que la molécule de porphyrine (contenue dans l'hème de l'hémoglobine), c'est à dire

l'hème sans ions Fe²⁺, soit colorée. (/4) **Dans la molécule au moins 8 (1) doubles liaisons conjuguées (X) consécutives (-0,25) (alternance de doubles et simples liaisons) (Y) d'où molécule de porphyrine colorée. Si X ou Y : (2) si X et Y : (3) Pour X manque conjuguées : 0, manque double : 1**

On a représenté, ci-dessous, les spectres d'absorption de l'oxyhémoglobine (—) et de la désoxyhémoglobine (- - -)

de 460 à 600 nm, pour c = 1200 g/L, un trajet optique de 1,0 cm, dans l'eau distillée, à pH = 7, à 20°C.. (page sur /17)

7) Quels sont le nom et le symbole de la grandeur observée ici sur l'axe des abscisses, l'unité de l'absorbance A portée sur l'axe des ordonnées ?

(on ne demande aucune justification). (/1,5)

Sur l'axe des abscisses, on observe la longueur d'onde (0,5) , de symbole λ (0,5) (puisque l'unité est le nm), en ordonnées l'absorbance A qui n'a pas d'unité. (0,5)

8) D'après les informations portées au dessus de la courbe, de quels paramètres dépend la couleur de ces 2 molécules ?

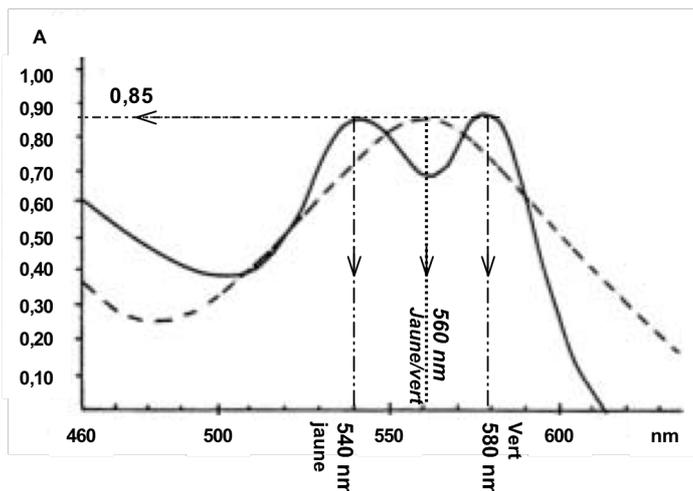
(/1,5) **La couleur des molécules dépend sûrement dans ce cas des paramètres cités :**

- du solvant (ici l'eau) (0,5)

- de l'acidité de la solution (milieu neutre pH = 7) (0,5)

(-0,25 si PH ou Ph)

- de la température (ici T = 20°C) (0,5)



9) Quelle est la valeur de l'absorbance maximale pour une

solution aqueuse de (dés)oxyhémoglobine de concentration C = 1200 g/L ? On laissera les tracés nécessaires sur la courbe correspondante (aucun calcul précis) : A (0,25) = 0,85 (0,75) (valeur peu précise 0,5) (/1)

10) Essayer, à partir de ces courbes, d'expliquer la couleur rouge/magenta observée pour l'a (dés)oxyhémoglobine : (/3)

D'après le texte (au dessus de la question 6), la couleur de ces molécules est plutôt rouge, tirant plus ou moins sur le bleu : elles doivent donc apparaître pratiquement rouge dérivant vers le magenta, suivant l'absorption plus ou moins intense dans la zone bleue 450/500 nm (0,25), et au delà du rouge 600 nm rouge (0,25), le rouge dans les 2 cas est peu absorbé (0,5) et relativement bien le jaune et le vert (1). On voit en effet sur le spectre une absorption importante entre 520 et 590 nm (1)

11) a) Énoncez par une phrase la loi de Beer Lambert. (/2) L'absorbance (0,5) d'une solution (0,5) est proportionnelle (0,5) à la concentration (0,5) de l'espèce (-0,25) (colorée) qui absorbe. Rem : Le coeff de propor dépend de du coeff d'extinction molaire (de l'espèce) et de la largeur de la cuve $k = \epsilon \cdot \ell$

b) Quelle est la longueur d'onde à utiliser pour une application expérimentale optimale de la loi de Beer Lambert dans le cas de la (dés)oxyhémoglobine ? On laissera les tracés nécessaires sur la courbe correspondante (On demande de justifier mais on ne demande aucun calcul précis). (/3)

Pour l'utilisation optimale de la loi de Beer Lambert, il faut se placer à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption (1) afin d'obtenir la meilleure précision. (1)

Pour l'oxyhémoglobine, on observe les longueurs d'onde $\lambda = 540 \text{ nm}$ ou $\lambda = 580 \text{ nm}$ (1)

Pour la désxyhémoglobine, on observe la longueur d'onde $\lambda = 560 \text{ nm}$ (1)

c) Si on utilisait une DEL dans un colorimètre, quelle serait la couleur d'émission de celle-ci ? (/1)

Pour l'oxyhémoglobine, on observe les couleurs émises associées longueurs d'onde 540 nm : (verte) et 580 nm (jaune) (1)

Pour la désxyhémoglobine, on observe la longueur d'onde 560 nm : jaune vert (1) si 1 des 2 : 1

d) Quelle serait l'absorbance mesurée pour une solution de (dés)oxyhémoglobine de concentration de 180 g/L (cas limite pour un homme) ? de 160 g/L (cas limite pour une femme) ? dans la réponse on utilisera les symboles des différentes grandeurs utilisées. (/4) Pour une concentration $C_1 = 1200 \text{ g/L}$, l'absorbance est $A_1 = 0,85$. Or $A_1 = k \cdot C_1$ (0,5) pour déterminer un coeff directeur besoin de 2 points (ici l'autre point est l'origine) d'où $k = A_1 / C_1$ (0,5 ou 1 pt si pas $A_1 = k \cdot C_1$)

Pour une concentration $C_2 = 180 \text{ g/L}$, l'absorbance est $A_2 = A_1 \cdot C_2 / C_1$ (1) = $0,85 \cdot 180 / 1200$ (1) = 0,13 (1)

II) La métallurgie du fer : réaction chimique, tableau d'avancement. (page sur /14)

Pour obtenir du fer, on réalise une réaction chimique utilisant comme réactifs : l'oxyde de fer de formule Fe_3O_4 (solide trouvé dans le minerai à l'état naturel). le monoxyde de carbone à l'état gazeux. Il se forme du fer solide (sous forme monoatomique) et du dioxyde de carbone gazeux. Données : masses molaires en g/mol : $M(\text{Fe}) = 55,8$; $M(\text{O}) = 16,0$; $M(\text{C}) = 12,0$
On symbolisera par n_1 la quantité de matière initiale en oxyde de fer, n_2 celle en monoxyde de carbone.

1) Déterminer, à l'état initial, la quantité de matière d'oxyde de fer sachant qu'on part de 1 tonne (ou 10 tonnes)

soit $1,00 \cdot 10^3 \text{ kg}$ (autre énoncé $10,0 \cdot 10^3 \text{ kg}$) d'oxyde de fer. (/4)

$n_1 = n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = m(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{\text{ini}} / M(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 1,00 \cdot 10^3 \cdot 10^3 / (55,8 \cdot 3 + 16 \cdot 4) = 1,00 \cdot 10^6 / 231,4 = 4,32 \cdot 10^3 \text{ mol}$
(0,5) (0,5) (0,5) (0,5) (0,5) (0,5) (0,25) (0,25)

(-0,5 si pas unité, -0,25 si pas nb chiff signif, 0,25 si resultat faux mais avec bonne unité)

2) Compléter l'équation de réaction dans le tableau d'avancement en précisant les états physiques des espèces.

3) Sachant qu'à la fin de la réaction, l'oxyde de fer a totalement disparu, compléter le tableau d'avancement suivant en utilisant seulement les symboles : n_1 , n_2 , x , x_{max} , sans aucune valeur chiffrée (sauf la valeur zéro) :

Equation chimique	$1 \text{ Fe}_3\text{O}_4 \text{ s} + 4 \text{ CO g} \rightarrow 3 \text{ Fe s} + 4 \text{ CO}_2 \text{ g}$ (1 pour équilibre + 1 pour états phys / -0,25 par état physique faux) / 2			
Quantité de matière état initial (mol)	n_1	n_2	0 /0,25	0 /0,5
Quantité de matière au cours de la réaction	$n_1 - x$ ou $n_1 - 2x$	$n_2 - 4x$ ou $n_2 - 8x$	$3x$ ou $6x$	$4x$ ou $8x$
Quantité de matière état final (mol)	$n_1 - x_{\text{max}}$ ou $n_1 - 2x_{\text{max}}$ /0,25	$n_2 - 4x_{\text{max}}$ ou $n_2 - 8x_{\text{max}}$ /0,25	$3x_{\text{max}}$ ou $6x_{\text{max}}$ /0,25	$4x_{\text{max}}$ ou $8x_{\text{max}}$ /0,25

On réalisera le calcul de l'avancement maximal : (/1,5) $n_1 - x_{\text{max}} = 0$ (1) puisque l'oxyde de fer a totalement disparu

d'où $x_{\text{max}} = n_1 = 4,32 \cdot 10^3 \text{ mol}$ (0,5) (-0,5 si pas unité)

4) Quelle est la quantité de matière minimale en monoxyde de carbone à mettre en présence initialement avec l'oxyde de fer pour que cet oxyde disparaisse totalement (c'est-à-dire pour que la quantité de matière finale en monoxyde de carbone soit nulle) ? (/2) $n_2 - 4x_{\text{max}} = 0$ (0,5) soit $n_2 = 4x_{\text{max}}$ (0,5) = $4 \cdot 4,32 \cdot 10^3$ (0,5) = $1,73 \cdot 10^4 \text{ mol}$ (0,5)

-0,25 si pas notation scientifique

5) Quelle est la masse de fer recueillie pour une tonne d'oxyde de fer utilisée initialement ? (/3)

$m(\text{Fe})_{\text{fin}} = n(\text{Fe})_{\text{fin}} \cdot M(\text{Fe}) = 3x_{\text{max}} \cdot M(\text{Fe}) = 3 \cdot 4,32 \cdot 10^3 \cdot 55,8 = 12,9 \cdot 10^3 \cdot 55,8 = 720 \cdot 10^3 \text{ g} = 720 \text{ kg}$ soit 0,720 tonne
(0,5) (0,25) (0,25) (0,25) (0,25) (0,25) (0,25) (0,5) (0,5)