

Université Claude Bernard Lyon 1



Tutorat Lyon Est

Année Universitaire 2020 – 2021

Unité d'Enseignement 2

Contrôle Continu

Correction détaillée

Correction rapide

<u>Questions</u>	<u>Réponses</u>
1	CE
2	CE
3	BD
4	ABD
5	D
6	ABE
7	CE
8	E
9	AD
10	ABD
11	AE
12	CD
<u>DL1</u>	
1	ABC
2	ADE
<u>DL2</u>	
1	CE
2	ADE

Question 1 :

Cochez la ou les bonne(s) réponse(s) :

Données : $0,35 \times 2 = 0,7$; $0,35 \times 3 = 1,05$; $0,35 \times 4 = 1,4$; $0,35 \times 5 = 1,75$; $0,35 \times 6 = 2,1$; $0,35 \times 7 = 2,45$; $0,35 \times 8 = 2,8$; $0,85 \times 2 = 1,7$; $0,85 \times 3 = 2,55$; $0,85 \times 4 = 3,4$; $0,85 \times 5 = 4,25$; $0,85 \times 6 = 5,1$; $0,85 \times 7 = 5,95$; $0,85 \times 8 = 6,8$

- A. L'énergie absorbée par l'ion Li^{2+} pour passer du niveau fondamental au premier niveau excité est la même que l'énergie absorbée par l'atome d'hydrogène pour la même transition.
- B. L'écrantage ressenti par un électron de valence de l'ion ${}_{9}\text{F}^{-}$ est égal à 4,85.
- C. La charge nucléaire effective ressentie par un électron de valence dans l'atome de ${}_{15}\text{P}$ est égale à 4,8.
- D. L'atome de fluor ${}_{9}\text{F}$ a un numéro atomique apparent supérieur à celui du brome ${}_{35}\text{Br}$.
- E. La configuration électronique de l'ion ${}_{35}\text{Br}^{-}$ est la même que celle de l'ion ${}_{38}\text{Sr}^{2+}$.

A FAUX Les niveaux d'énergies sont propres à chaque atome/ion (l'énergie de chaque niveau dépend de Z) donc les transitions le sont aussi.

B FAUX La configuration électronique de F^{-} est $1s^2 2s^2 2p^6$. Pour calculer l'écrantage ressenti par un électron de valence, il faut faire la somme de tous les coefficients d'écran appliqués par les voisins de cet électron. Ses 7 voisins de couche l'écrantent de 0,35 chacun, et les deux électrons l'écrantent

chacun de 0,85. Au total, l'écrantage ressenti par l'électron de valence du Fluor est de $7 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 4,15$.

C VRAI La configuration électronique de P est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Si on considère un électron de valence (par exemple un 3p), il a 4 voisins de couche qui l'écrantent de 0,35 chacun, 8 électrons de la couche n-1 (couche 2) qui l'écrantent de 0,85 chacun et 2 électrons de la couche n-2 (couche 1) qui

l'écrantent de 1 chacun. Donc $Z^* = 15 - (4 \times 0,35) - (8 \times 0,85) - (2 \times 1) = 4,8$.

D FAUX Le numéro atomique apparent correspond à la charge nucléaire effective. On sait que cette CNE augmente vers le bas et vers la droite.

La configuration électronique du F et Br est respectivement $1s^2 2s^2 2p^5$ et $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$. On remarque que les deux finissent en p^5 , ils sont donc dans la même colonne. Comme le numéro atomique de Br est plus grand que celui de F, Br est plus bas dans la colonne. Comme la CNE augmente avec la période sur une même colonne, la CNE de Br est plus élevée que celle de F.

E VRAI Dans les deux cas il y a 36 électrons. Comme il s'agit d'ions, il faut, par sécurité, partir de la

configuration des atomes correspondants. Pour ${}_{35}\text{Br}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$ Pour ${}_{38}\text{Sr}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$.

Si on enlève 2 électrons à Sr et qu'on en rajoute 1 à Br pour obtenir les ions dont il est question, on obtient bien $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$.

Question 2 :

Cochez la ou les bonne(s) réponse(s) :

- A. La configuration électronique du vanadium ${}_{23}\text{V}$ s'écrit $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^4$.
- B. La configuration électronique de l'ion ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$ s'écrit $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$.
- C. Le rayon atomique de Slater de l'atome ${}_{8}\text{O}$ est égal à $(4/4,55) a_0$.
- D. La CNE de ${}_{8}\text{O}$ est plus grande que la CNE de ${}_{9}\text{F}^-$.
- E. Le rayon atomique de ${}_{10}\text{Ne}$ est plus petit que celui de ${}_{9}\text{F}$.

A FAUX Elle s'écrit $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$, on remplit d'abord entièrement la sous-couche 4s avant de passer à la 3d, sauf exception, or ici ce n'est pas une exception.

B FAUX On part de la configuration du Fe avec 26 électrons : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$, puis on arrache 3 électrons les plus externes, c'est-à-dire 2 4s et 1 3d (4s d'abord). Ceci donne $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$ pour le ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$.

C VRAI On commence par déterminer la configuration électronique de l'O : $1s^2 2s^2 2p^4$, puis on détermine le Z^* d'un électron de valence (prenons un 2p). Cet électron de valence sera écranté de 0,35 par chacun de ses 5 voisins de couche, puis de 0,85 par chacun des 2 électrons de la couche précédente (1s), ce qui donne $Z^* = 8 - (5 \times 0,35) - (0,85 \times 2) = 4,55$.

On utilise ensuite la formule du numéro atomique de Slater : $RA = (n^{*2}/4,55) a_0$ avec $n = 2 = n^*$.

D'où $RA = 2^2 a_0 / 4,55 = 4 a_0 / 4,55$.

D FAUX On sait que le Fluor est juste à droite de l'Oxygène (cf numéro atomique), or la CNE augmente vers le bas et vers la droite. Donc elle augmente sur une période vers la droite, donc elle est plus grande pour le Fluor que pour l'Oxygène.

E VRAI Le Rayon Atomique augmente vers la gauche et vers le bas. **Sur une même période**, la CNE et le RA varient en sens inverse, car n est identique et Z^* augmente. Or la formule du RA est $(n^{*2} / Z^*) a_0$, donc comme Z^* (la CNE) est au dénominateur, quand Z^* augmente RA diminue **sur une même période**.

Autre façon d'expliquer : si la CNE augmente alors la charge positive que ressent l'électron de valence augmente, donc l'électron est plus attiré, donc plus proche du noyau, donc rayon plus petit. Attention, cela n'est valable que sur une même période. En effet, quand on augmente la période, la CNE et le RA augmentent tous les deux.

Comme Ne est juste à droite de F, sur la même période, son RA est plus petit que celui du F.

Question 3 :

Cochez la ou les bonne(s) réponse(s) :

- A. L'électronégativité de ${}_{10}\text{Ne}$ est supérieure à celle de ${}_{17}\text{Cl}$.
- B. L'électronégativité de ${}_{11}\text{Na}$ est supérieure à celle de ${}_{19}\text{K}$.
- C. L'énergie d'ionisation de ${}_{7}\text{N}$ est plus grande que celle de ${}_{8}\text{O}$.
- D. On peut classer les atomes suivants par énergie d'ionisation croissantes : ${}_{4}\text{Be}$ ${}_{12}\text{Mg}$ ${}_{20}\text{Ca}$.
- E. Le niveau fondamental de l'atome d'hydrogène correspond à $E = 13,6 \text{ eV}$.

A FAUX Les gaz rares ont une électronégativité nulle.

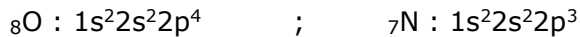
B VRAI L'électronégativité augmente vers le haut et vers la droite. On écrit comme d'habitude les configurations électroniques si on en a besoin pour situer les atomes dans le tableau périodique : Na : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; K : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

Les deux finissent en s^1 donc ils sont sur la même colonne, et K est en dessous de Na car le numéro atomique de K est plus grand. Comme l'électronégativité augmente vers le haut, celle de Na est supérieure à celle de K.

C VRAI L'énergie d'ionisation augmente vers le haut et la droite, mais il y a un effet stabilisant au niveau des sous-couches pleines ou à demi-pleines. En effet, un électron est plus stable quand il remplit entièrement ou à moitié une sous-couche, par conséquent il faut plus d'énergie pour

l'ioniser, donc l'énergie d'ionisation de l'atome correspondant augmente.

Les configurations électroniques de O et N sont :

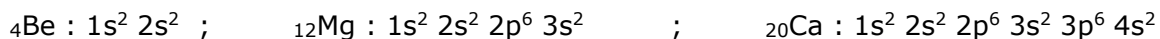


On voit que N a sa sous-couche externe 2p à demi-pleine. Par conséquent, même si N est juste à gauche de O sur une même période, l'énergie d'ionisation de N est plus élevée, car il faut compenser la stabilité due à la couche à demi-pleine.

Petit point stabilité / énergie d'ionisation :

L'ionisation d'un électron se fait quand cet électron (à l'énergie négative) arrive à une énergie = 0. Par conséquent, plus un électron est stable, plus son énergie est négative, et plus l'énergie à apporter pour arriver à 0 est grande, donc plus son énergie d'ionisation est grande.

D FAUX Les configurations électroniques sont :



On voit que les 3 atomes finissent en s^2 donc ils sont sur la même colonne, Ca étant sous Mg, lui-même sous Be.

Or l'électronégativité augmente vers le haut, donc celle de Be est supérieure à celle de Mg, qui est supérieure à celle de Ca. D'où $\text{Be} > \text{Mg} > \text{Ca}$.

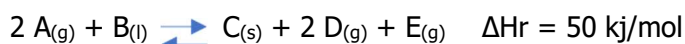
E FAUX Les niveaux d'énergie des électrons d'un atome correspondent à des énergies négatives !

Donc le niveau fondamental de l'atome d'hydrogène correspond à $E = -13,6 \text{ eV}$.

Pour information, des électrons peuvent avoir des énergies positives mais **pas dans le cadre de secours**, notamment quand ils sont ionisés, mais pas quand ils sont stables au sein d'une couche électronique.

Question 4 :

Dans un réacteur dont l'enceinte est indilatable, on effectue la réaction suivante :



Parmi les propositions suivantes, cochez la ou les bonne(s) réponse(s) :

- A. Si on augmente la pression, la réaction est déplacée dans le sens indirect.
- B. Si on diminue la température, la réaction est déplacée dans le sens indirect.
- C. Si on ajoute du $\text{E}_{(g)}$, la réaction est déplacée dans le sens direct.
- D. Si on ajoute du $\text{N}_{2(g)}$, la réaction est déplacée dans le sens indirect ($\text{N}_{2(g)}$ n'étant pas A,B,C,D,E).
- E. Si on ajoute du $\text{C}_{(s)}$, la réaction est déplacée dans le sens indirect.

Le système s'oppose toujours à notre action.

A VRAI Ce sont les molécules de gaz qui impactent la pression. Si on augmente la pression, le système voudra la diminuer, donc la réaction se déplacera dans le sens qui diminue le nombre de moles en phase gaz : le sens indirect (on a 3 moles de gaz dans les produits et 2 pour les réactifs).

B VRAI Le ΔH_r de la réaction est positif, il s'agit donc d'une réaction endothermique, qui consomme de la chaleur. Si on diminue la température, le système voudra libérer de la chaleur, en déplaçant la réaction dans le sens indirect.

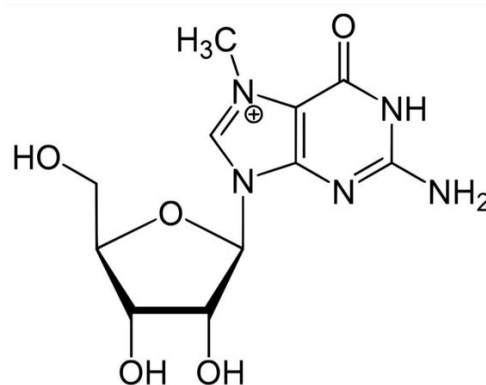
C FAUX Si on ajoute du $E_{(g)}$, le système voudra le consommer, et déplacera donc la réaction dans le sens qui le consomme : le sens indirect.

D VRAI $N_{2(g)}$ est un gaz non constituant de la réaction, donc son augmentation conduit à augmenter la pression. Le système réagit en essayant de diminuer la pression, c'est-à-dire en réduisant le nombre de molécules en phase gaz. Pour consommer plus de molécules en phase gaz que la réaction n'en produit, il faut la déplacer dans le sens indirect.

E FAUX Le $C_{(s)}$ est un solide, donc son activité est égale à 1. Il n'influence pas la réaction chimique, son ajout n'a donc aucun effet.

Question 5 :

Concernant la molécule suivante :



- A. Elle comporte une base pyrimidique.
- B. C'est un désoxyribonucléoside.
- C. Elle est retrouvée dans les ARN de transfert.
- D. Elle permet de stabiliser les ARN messagers.
- E. Elle absorbe à 280 nm.

A FAUX c'est une base purique (pyrimidine + imidazole).

B FAUX présence de OH en 2' du ribose, donc ribonucléoside !

C FAUX C'est un 7-méthyl-guanosine, et dans les ARNt il y a de très nombreux nucléosides atypiques mais pas la 7-méthyl-guanosine qui se trouve dans les ARNm.

D VRAI La coiffe en 5' des ARNm est composée d'une 7-méthyl-guanosine, et permet de stabiliser les ARNm.

E FAUX Les acides nucléiques absorbent à 260 nm !

Question 6 :

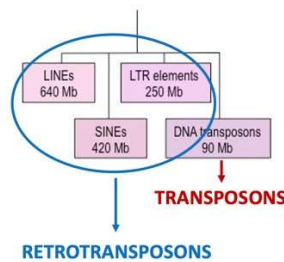
Le génome humain contient de nombreuses séquences répétées, dont les rétrotransposons. Concernant ces derniers :

- A. Ils dérivent d'éléments génétiques mobiles ou transposables.
- B. Ils doivent coder pour une reverse transcriptase pour être autonomes.
- C. Ils peuvent coder pour des rétrovirus endogènes infectieux.
- D. Ils sont localisés préférentiellement au niveau des télomères.
- E. Ils peuvent être à l'origine de maladies en fonction du site d'intégration.

A VRAI

Repeats : Séquences répétées dispersées

- **45% du génome humain**
- **Dispersées** dans tout le génome
- 0,1 → 6kb
- **Moyennement répétitif**
- **Dérivent d'éléments "mobiles" ou "transposables"** capables de se déplacer
- **Autonomes ou non**



B VRAI Oui seul les Sines ne sont pas autonomes et ne codent pas pour une RT.

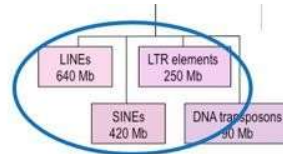
C FAUX Non infectieux !

- **LTR-rétrotransposons**
 - contiennent des **Long Terminal Repeats**
 - codent pour une **Reverse Transcriptase** et une **Intégrase** similaires à celles des rétrovirus.
 - **Rétrovirus endogènes (HERV) : pas d'enveloppe (ENV) ⇔ non infectieux**

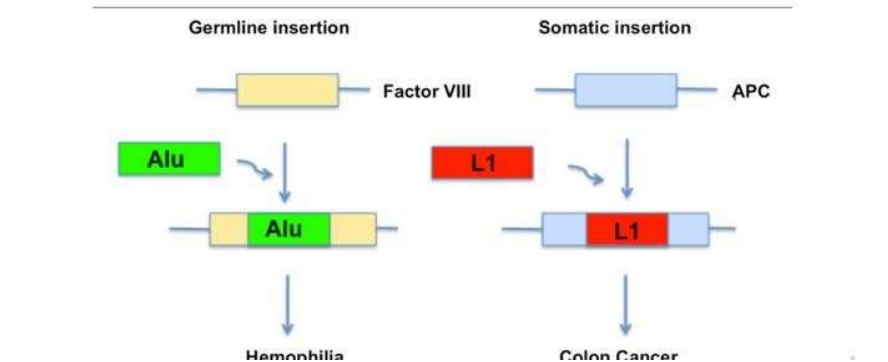
D FAUX Ce sont les minisatellites au niveau des télomères !

E VRAI

3 Repeats : Rétrotransposons



■ L'insertion de rétrotransposons dans les gènes à l'origine de maladies

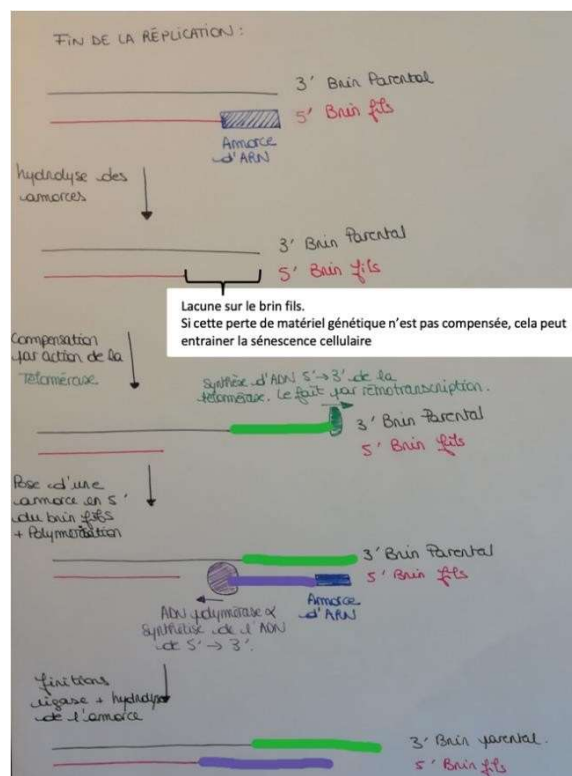


Question 7 :

A propos de la réplication :

- A. L'allongement des télomères humains induit la sénescence répliative.
- B. Si l'activité cellulaire de la primase est faible ou nulle, on observe un raccourcissement des chromosomes humains après chaque division cellulaire, de la taille des amorces d'ARN.
- C. Les sequences répétées présentes au niveau des télomères humains sont des sequences répétées en file indienne.
- D. La replication des chromosomes humains s'initie et s'effectue par petites portions et de manière synchrone.
- E. Les sequences répétées présentes au niveau des télomères humains résultent de l'activité d'une reverse transcriptase.

Je vous rappelle le mécanisme de la synthèse des télomères :



A FAUX Ce n'est pas l'allongement mais le raccourcissement des télomères humains qui induit la sénescence répliative.

B FAUX Cela correspond à une déficience de l'activité des télomérases et non des primases.

C VRAI C'est la définition du télomère. On peut aussi dire que c'est une séquence répétée en tandem.

D FAUX Attention, la réplication s'initie de manière **Asynchrone** chez les Eucaryotes et donc les humains.

Pour rappel :

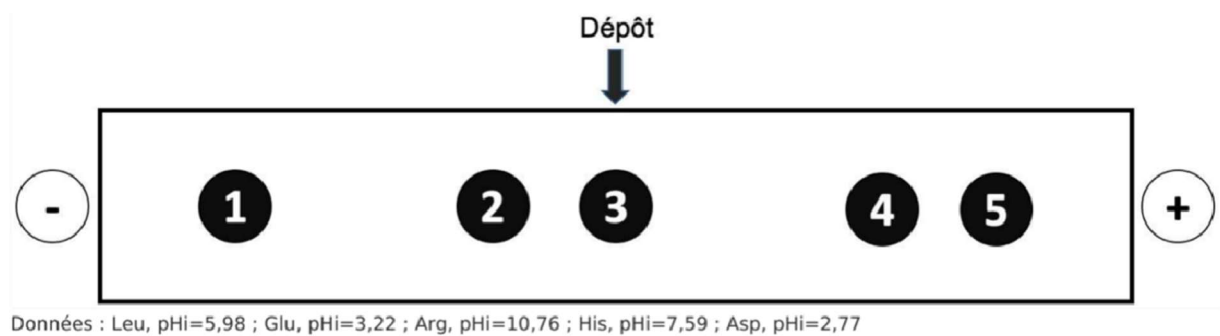
Nous retrouvons plusieurs origines de réplication dans le génome humain. Toutes les origines de réplication ne sont pas activées en même temps. Elles sont activées par groupes de 20 à 80, c'est ce que l'on nomme des unités de répliations.

E VRAI La télomérase est une reverse transcriptase, c'est elle qui synthétise les télomères. Pour rappel, une reverse transcription est le fait de synthétiser de l'ADN à partir d'une matrice d'ARN. La reverse transcriptase est donc l'enzyme permettant cette synthèse.

La particularité de la télomérase, est que l'ARN utilisé est une séquence interne à celle-ci.

Question 8 :

Cinq acides aminés sont séparés par électrophorèse à pH=6. On obtient le résultat ci-dessous :



- A. Le spot 1 correspond à l'acide glutamique.
- B. Le spot 2 correspond à la leucine.
- C. Le spot 3 correspond à l'histidine.
- D. Le spot 4 correspond à l'arginine.
- E. Le spot 5 correspond à l'acide aspartique.

On est face à une électrophorèse et tous les pHi nous sont donnés.

Pour résoudre cet exercice, on commence par se rappeler comment marche cette méthode :

Tous les fragments sont déposés au milieu de la bande (là où la flèche « dépôt » a été mise)

Ensuite, on fait progressivement monter le pH de 0 vers 14, ici on est au moment où le pH est égal à 6.

Selon leurs états d'ionisation, les acides aminés vont migrer vers la cathode ou vers l'anode

RAPPEL : la cathode attire les ions positifs donc pour cela elle doit être négative (elle est donc à gauche

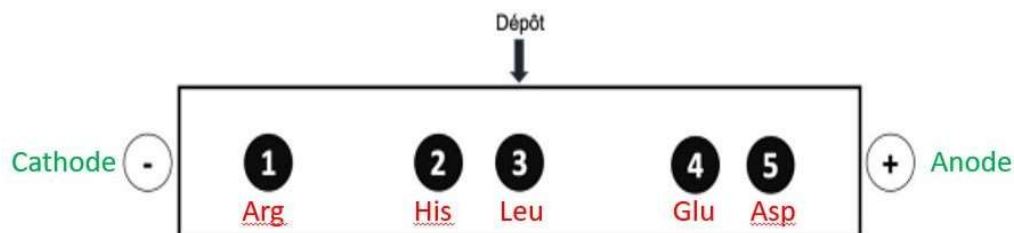
sur l'image), et l'anode est positive pour attirer les ions négatifs (elle est à droite).

- $pH > pHi \Leftrightarrow$ charge globale négative \Leftrightarrow migre vers le +
- $pH = pHi \Leftrightarrow$ charge globale neutre \Leftrightarrow ne migre pas
- $pH < pHi \Leftrightarrow$ charge globale positive \Leftrightarrow migre vers le -

Donc on classe tous les AA : (je les ai mis par ordre croissant de pHi pour que ça soit plus facile)

- pHi (acide aspartique) = 2,77 < 6 = charge globale négative = migre vers la cathode (+)
- pHi (acide glutamique) = 3,22 < 6 = charge globale négative = migre vers la cathode (+)
- pHi (leucine) = 5,98 = 6 (environ) = charge globale neutre = ne migre pas
- pHi (histidine) = 7,59 > 6 = charge globale positive = migre vers l'anode (-)
- pHi (arginine) = 10,76 > 6 = charge globale positive = migre vers l'anode (-)

Plus la valeur du pHi est extrême (proche de 0 ou 14), plus les AA migrent loin, on obtient alors cette électrophorèse :



Données : Leu, pHi=5,98 ; Glu, pHi=3,22 ; Arg, pHi=10,76 ; His, pHi=7,59 ; Asp, pHi=2,77

A FAUX Voir image ci-dessus.

B FAUX Voir image ci-dessus.

C FAUX Voir image ci-dessus.

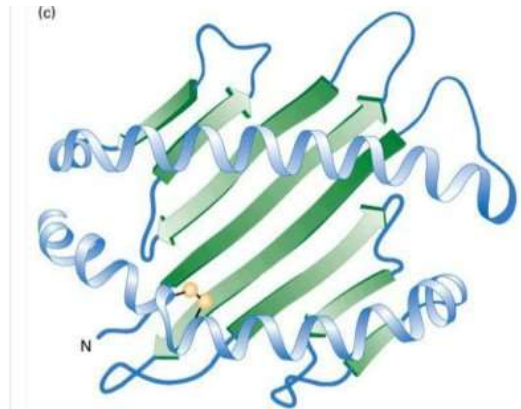
D FAUX Voir image ci-dessus.

E VRAI Voir image ci-dessus.

R P P G F S P F R

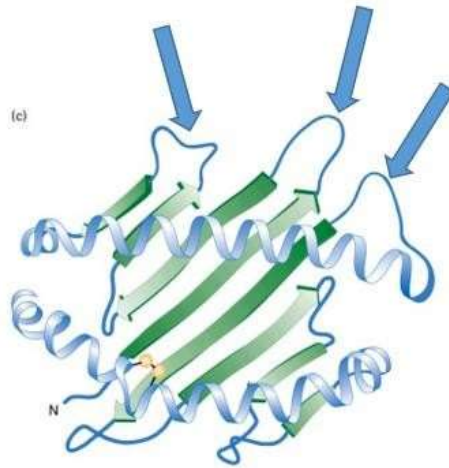
Question 10 :

Soit la structure protéique suivante :



- A. Elle contient des coudes riches en proline ou en glycine.
- B. Elle dépend de la séquence primaire de la chaîne polypeptidique.
- C. Elle contient un feuillet bêta parallèle.
- D. Elle est repliée dans la conformation de plus faible énergie.
- E. Elle est stabilisée par un pont disulfure entre deux méthionines.

A VRAI Les coudes bêta contiennent bien de la proline ou de la glycine, certains sont désignés par des flèches bleues sur l'image ci-dessous.



B VRAI Ici on a une structure tertiaire que l'on reconnaît au pont disulfure présent dans l'hélice alpha du bas (les deux points jaunes). Cette structure tertiaire dépend donc bien de la séquence primaire de la chaîne polypeptidique, puis du bon repliement secondaire. En effet, si les étapes de structuration avant la structure tertiaire se font de manière incorrecte, cette configuration ne pourra pas voir le jour.

C FAUX Les feuillets bêta sont indiqués par les flèches vertes. Quand on regarde leur sens, on voit bien qu'elles sont alternées (une qui va en haut à droite et une autre en bas à gauche). Les feuillets sont donc antiparallèles.

D VRAI La structure tertiaire d'une protéine est toujours sa conformation de plus faible énergie si tous les repliements ont été corrects.

E FAUX On voit bien un pont disulfure intra-caténaire dans l'hélice alpha du bas mais ce pont se réalise entre deux CYSTEINES. En effet, la méthionine contient aussi du soufre mais ce dernier est au milieu de sa chaîne latérale et ne peut donc pas se lier avec d'autres acides aminés soufrés pour réaliser un pont disulfure !

RAPPEL : les deux acides aminés soufrés sont donc la méthionine et la cystéine mais seule la cystéine peut participer aux ponts disulfures car son soufre est situé à l'extrémité de sa chaîne latérale.

Question 11 :

Concernant les récepteurs cellulaires :

- A. Ils peuvent contenir un domaine leucine zipper.
- B. Ils interagissent avec l'ADN via leur domaine de transactivation.
- C. Ils fixent leur ligand à la membrane plasmique.
- D. Ils sont généralement couplés à la protéine G.
- E. Ils agissent sous forme d'homo ou d'hétérodimères.

A VRAI Tous les récepteurs nucléaires ont un domaine de liaison à l'ADN qui peut-être :

■ Domaine de liaison à l'ADN

- Doigts de Zn
- Leucine zipper
- Homéodomaine

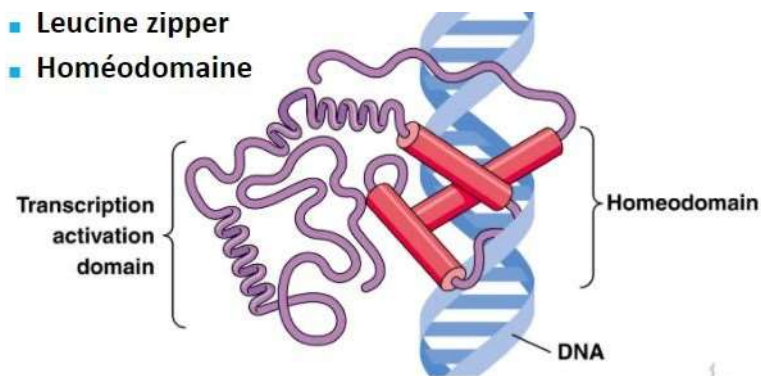


B FAUX On voit bien sur ce schéma tiré du diapo du professeur Lopez que le domaine de liaison à l'ADN (ici un homéodomaine) et le domaine de transactivation sont différents. C'est logique puisque le récepteur nucléaire lié à son ligand va venir se fixer sur la séquence d'ADN par son domaine de fixation à l'ADN. Néanmoins, pour que la transcription ait lieu il faut qu'en plus d'autres protéines viennent se fixer au domaine de transactivation du récepteur.

Pour récapituler :

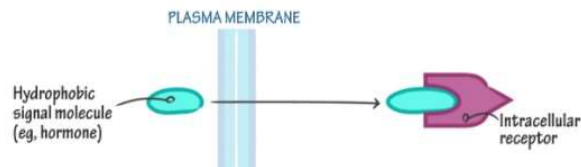
- le récepteur nucléaire interagit avec l'ADN via son domaine de fixation à l'ADN
- la transcription est activée via le domaine de transactivation du récepteur

Et comme chaque domaine protéique possède une fonction biologique qui lui est propre, les deux domaines ne peuvent pas être confondus sur un récepteur nucléaire.

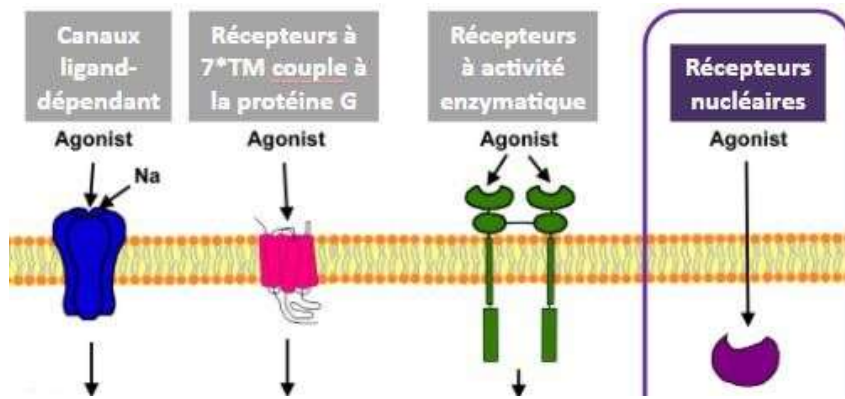


C FAUX Les ligands des récepteurs nucléaires **traversent** passivement la membrane plasmique pour aller directement se fixer à leurs récepteurs dans le noyau. Ils ne se fixent donc pas à la membrane plasmique.

- Diffusion passive du ligand (hydrophobe) à travers la membrane plasmique
- Association au récepteur
- Liaison du complexe ligand/récepteur à l'ADN nucléaire



D FAUX On voit bien sur l'image ci-dessous, que les récepteurs couplés à la protéine G et les récepteurs nucléaires sont deux types de récepteurs différents. Donc la protéine G n'interagit pas avec les récepteurs nucléaires.



E VRAI Ils agissent toujours dimérisés, mais cela peut être sous forme d'homo-dimère (deux mêmes récepteurs liés entre eux) comme pour les récepteurs aux hormones stéroïdiennes ou bien sous la forme d'un hétéro-dimère (un récepteur couplé à un récepteur RXR).

Question 12 :

Le tableau suivant présente les valeurs de température de fusion et les temps de rétention en chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) de différents acides gras. X et Y sont des valeurs manquantes. On vous indique les éléments suivants :

- l'acide gras A est un acide gras de 18 carbones
- l'acide gras B ne comporte aucune insaturation
- l'acide gras C a le même nombre d'insaturations que A

Acide gras	température de fusion (°C)	Temps de rétention en HPLC (Minutes)
Acide Stéarique	X	8,2
A	-5	7,8
Acide Oléique	13,4	Y
B	58,8	5,2
C	2	9,3

- A. L'acide gras B peut être l'acide arachidique (C20 : 0).
- B. X est inférieur à 58,8°C.
- C. Y peut être égal à 8 minutes.
- D. A peut être l'acide linoléique.
- E. C peut être l'acide linoléique.

Pour rappel :

- Le temps de rétention des lipides en HPLC augmente avec le nombre de carbones et diminue avec le nombre d'insaturation.
- La température de fusion des lipides augmente avec le nombre de carbones et diminue avec le nombre d'insaturation.

On repose les données de l'exercice :

- Acide Stéarique (18:0) ; T°F inconnue ; Temps de rétention en HPLC = 8,2 minutes ;
- A (18:?) ; T°F = -5° ; Temps de rétention en HPLC = 7,8 minutes ;
- Acide Oléique (18:1) ; T°F = 13,4° ; Temps de rétention en HPLC inconnu ;
- B n'a pas d'insaturations ; T°F = 58,8° ; Temps de rétention en HPLC = 5,2 minutes ;
- C a le même nombre d'insaturations que l'acide gras A ; T°F = 2° ; Temps de rétention en HPLC = 9,3 minutes.

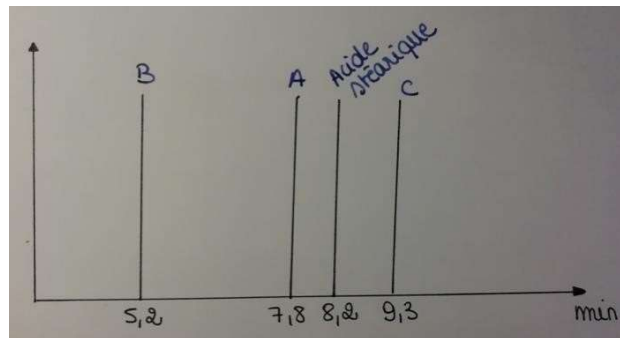


Schéma de l'HPLC

A FAUX L'acide arachidique (20:0) ne peut pas être l'acide gras B car en HPLC, le temps de rétention augmente avec le nombre de carbones. Donc l'acide arachidique (20:0) aura un temps de rétention plus long que l'acide stéarique (18:0). L'acide gras B ayant le temps de rétention le plus faible, il ne peut donc pas correspondre à l'acide arachidique (20:0).

B FAUX La température de fusion de $58,8^{\circ}$ correspond à celle de l'acide gras B et la température de fusion recherchée (X) correspond à celle de l'acide stéarique (18:0). L'acide gras B : n'a pas d'insaturations et possède le temps de rétention en HPLC le plus court. Cela signifie que l'acide gras B a moins de carbones que l'acide stéarique (18:0). Comme la température de fusion des lipides augmente avec le nombre de carbones et diminue avec le nombre d'insaturation et que l'acide stéarique a plus de carbones que B et pas d'insaturations, l'acide stéarique aura une température de fusion **supérieure à $58,8^{\circ}$** .

C VRAI Y correspond au temps de rétention de l'acide Oléique.

L'acide Oléique (18:1) aura bien un temps de rétention inférieur à l'acide stéarique (18:0) à cause de

son insaturation qui diminue le temps de rétention en HPLC.

Comme le nombre de carbone de l'acide gras A est identique à celui de l'acide Oléique et la température de fusion de l'acide gras A est inférieure à celle de l'acide Oléique, cela veut dire que l'acide gras A a un nombre d'insaturations supérieur à celui de l'acide Oléique.

Donc en HPLC, le temps de rétention de l'acide Oléique se trouve entre celui de l'acide gras A et celui de l'acide Stéarique. **Y peut donc correspondre à 8 minutes.**

D VRAI Comme le nombre de carbone de l'acide gras A est identique à celui de l'acide Oléique et la température de fusion de l'acide gras A est inférieure à celle de l'acide Oléique, cela veut dire que l'acide gras A a un nombre d'insaturations supérieur à celui de l'acide Oléique.

L'acide linoléique (18:2) possède bien un nombre d'insaturation supérieur à celui de l'acide Oléique. L'acide gras A peut donc bien correspondre à l'acide linoléique (18:2).

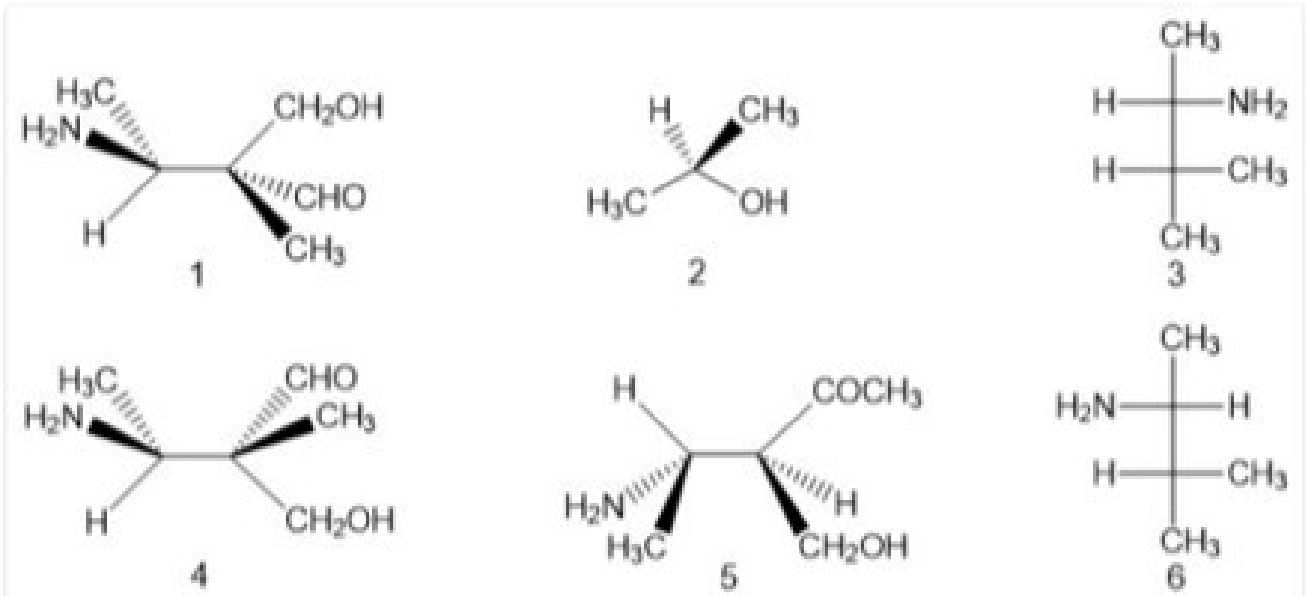
E FAUX L'acide linoléique (18:3) a un nombre de carbones identique à l'acide stéarique et un nombre d'insaturations supérieur. De ce fait, il ne peut pas posséder un temps de rétention en HPLC plus long que l'acide stéarique.

L'acide gras C ne peut donc pas correspondre à l'acide linoléique (18:3).

DL1

Énoncé commun aux questions 1 et 2 :

A propos des structures 1 à 6 ci-dessous :



Question 1 :

Cochez la ou les bonne(s) réponse(s) :

- A. La structure 2 est un alcool secondaire.
- B. La structure 3 est une amine primaire.
- C. La structure 5 possède une fonction cétone.
- D. Elles possèdent toutes au moins un C*.
- E. Elles sont toutes chirales.

A VRAI La molécule 2 est un alcool secondaire.

Rappel : Classe des alcools :

Alcool I ^{aire}	Alcool II ^{aire}	Alcool III ^{aire}
Le carbone lié au OH est lui-même à 1 groupement carboné.	Le carbone lié au OH est lui-même à 2 groupements carbonés.	Le carbone lié au OH est lui-même à 3 groupements carbonés.
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$

B VRAI La molécule 3 est une amine primaire.

Rappel : Classe des amines :

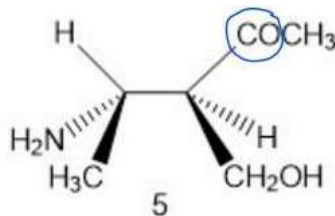
Amine I ^{aire}	Amine II ^{aire}	Amine III ^{aire}
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{N} \\ \\ \text{R} \end{array}$

L'azote est lié à 1 groupement carboné.

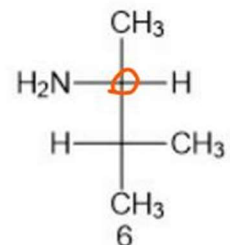
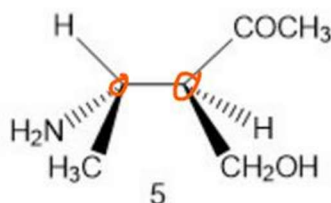
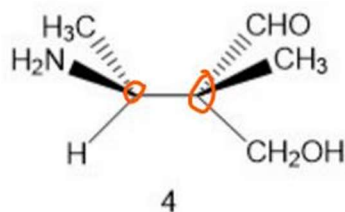
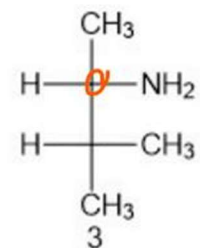
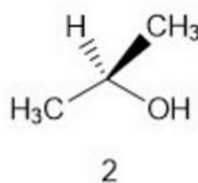
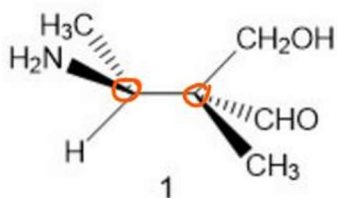
L'azote est lié à 2 groupements carbonés.

L'azote est lié à 3 groupements carbonés.

C VRAI la structure 5 possède une fonction cétone C=O, entourée ci-dessous :



D FAUX Toutes les structures présentées possèdent au moins un carbone lié à 4 entités différentes (=un C*) sauf la molécule 2. Tous les C* sont entourés en orange ci-dessous :



E FAUX Pour qu'une molécule soit chirale, il faut :

- Qu'elle possède au moins un C*.
- Qu'elle ne soit pas un composé méso.

La molécule 2 ne possède pas de C* (cf. correction de l'item D : en chimie organique, vous pouvez souvent utiliser les réponses des items précédents pour vous aider), elle est donc achirale : l'item est faux, pas besoin de chercher plus loin.

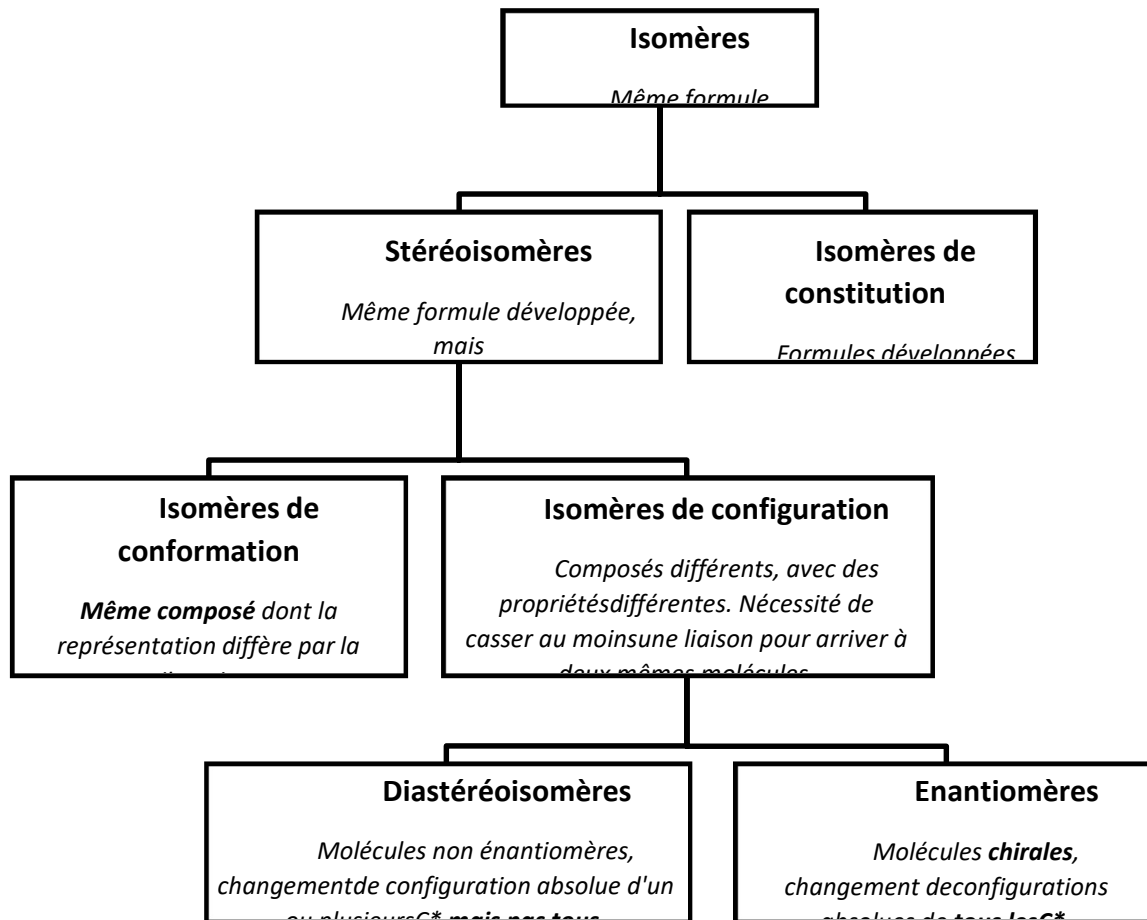
Question 2 :

Cochez la ou les bonne(s) réponse(s) :

- A. La structure 2 n'a pas d'énantiomère.
- B. Les structures 1 et 4 sont isomères de conformation.
- C. Les structures 1 et 5 sont isomères de conformation.
- D. Les structures 1 et 5 sont isomères de constitution.
- E. Les structures 3 et 6 sont énantiomères.

A VRAI La structure 2 ne possède pas de C* : elle est donc achirale (cf. correction des items D et E de la question précédente). Elle ne possède donc pas d'énantiomère. Rappel : pour qu'une molécule possède un énantiomère, elle doit obligatoirement être chirale et le seul élément inducteur de chiralité à connaître est le C*.

B FAUX Je vous remets le tableau des différentes relations d'isoméries à bien connaître :



Pour que deux molécules soient isomères de conformation, il faut :

- Qu'elles possèdent la même formule développée. Ici, c'est bien le cas.
- Que pour passer de l'une à l'autre il faille simplement tourner les groupements autour des C*. Ici, on ne pouvait pas passer du C* de droite de 1 au C* de droite de 4 simplement en faisant tourner les groupements autour du C*!

En effet, même si l'on fait tourner les groupements liés au C* de droite de 1 dans un sens ou dans l'autre, on ne retombe jamais sur la conformation du C* de droite de 4.

C FAUX 1 et 5 n'ont pas la même formule développée, elles ne remplissent donc pas la première condition pour être isomères de conformation (cf. correction de l'item précédent). En effet, le C* de droite de 1 est lié à un CHO et à un CH₃, que l'on ne retrouve pas liés au C* de droite de 5 qui est lui lié à d'autres groupements.

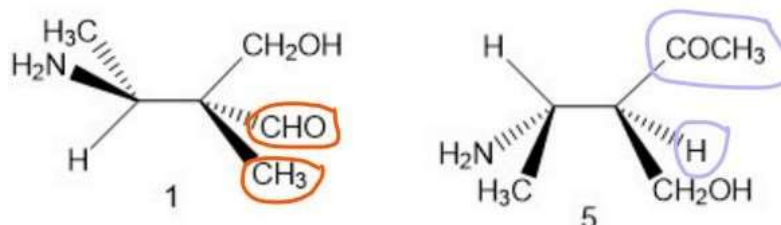
D VRAI Pour que deux molécules soient isomères de constitution (cf. tableau dans la correction de l'item B), il faut :

- Qu'elles possèdent des formules développées **différentes**.

Ici, c'est bien le cas (cf. correction de l'item précédent).

- Qu'elles possèdent une formule brute **identique**.

Ici, c'est aussi le cas : les molécules 1 et 5 possèdent le même nombre de chaque atome. Pour le vérifier, on peut compter le nombre total de chaque atome pour chaque molécule mais pour aller plus vite quand on est face à des molécules qui se ressemblent beaucoup on peut aussi juste regarder les groupements qui diffèrent (entourés ci-dessous) et s'ils ont le même nombre de chaque atome.



On compte à chaque fois 2C, 4H et 1 O pour les groupements différents des deux molécules. 1 et 5 ont donc bien la même formule brute.

E VRAI Pour que deux molécules soient énantiomères (cf. tableau dans la correction de l'item B), il faut :

- Qu'elles possèdent la même formule développée.

Ici, c'est bien le cas.

- Que **tous** leurs C* soient de **configuration opposée**, c'est-à-dire que pour passer d'une molécule à son énantiomère, il ne suffit pas de faire tourner les groupements autour du C*, cela nécessite de casser des liaisons.

Ici, c'est bien le cas. Rappel : pour reconnaître les C* de configuration différente en Fisher, il suffit de regarder si les groupements à droite et à gauche sur la représentation ont bien été inversés. Or pour passer de 3 à 6, il faut inverser le NH₂ et le H : le C* de 3 est bien de configuration opposée à celui de 6.

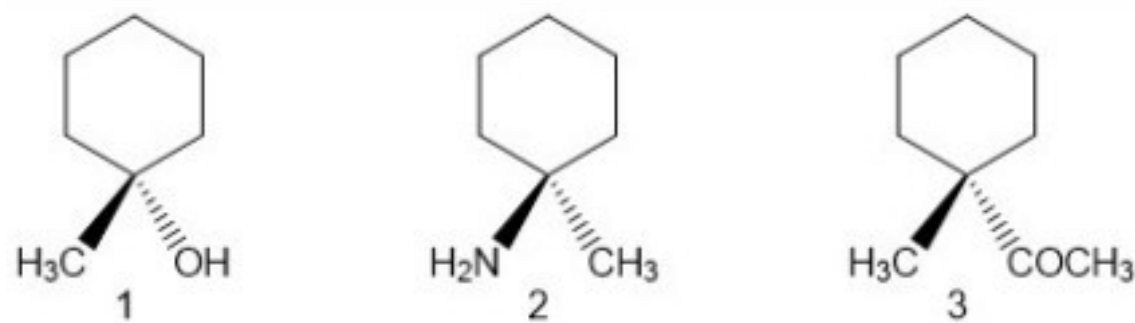
Remarque : il n'y avait qu'un seul C* dans les molécules 3 et 6 (entourés en bleu ci-dessous), le carbone barré en orange ci-dessous n'est pas asymétrique, donc il ne fallait pas essayer de vérifier qu'il différait entre les deux molécules !



DL2

Énoncé commun aux questions 1 et 2 :

A propos des structures 1 à 3 ci-dessous :

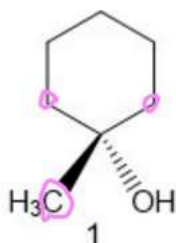


Question 1 :

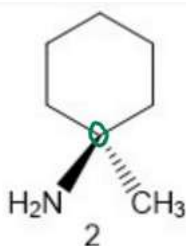
Cochez la ou les bonne(s) réponse(s) :

- A. La structure 1 est un alcool secondaire.
- B. La structure 2 est une amine tertiaire.
- C. La structure 3 est une cétone énolisable.
- D. Les structures 1 et 3 sont isomères de constitution.
- E. Elles possèdent toutes un pouvoir rotatoire nul ($\alpha=0$).

A FAUX 1 est un alcool tertiaire. Les 3 carbones liés au C lié au OH sont entourés ci-dessous:



B FAUX 2 est une amine primaire : le seul C lié au N est entouré ci-dessous :

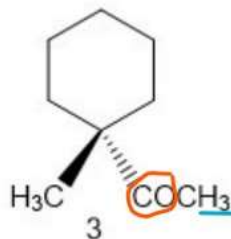


Attention ! Pour déterminer la classe d'un alcool, il faut compter les carbones liés au C lié au OH, et pour déterminer la classe d'une amine, il faut compter les carbones **directement liés** au N !

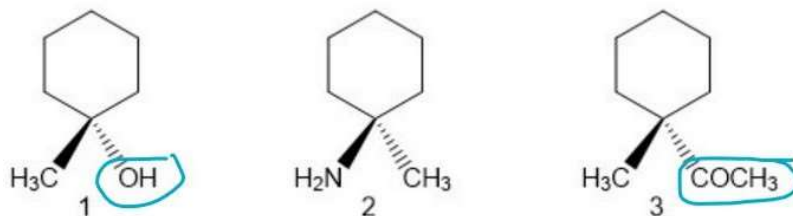
C VRAI 3 est bien une cétone : elle possède un groupement C=O lié à 2 C (contrairement aux aldéhydes qui possèdent des groupement CHO, c'est-à-dire des groupements C=O liés à 1 C et 1H).

Pour qu'un aldéhyde/une cétone soit énoisable, il faut qu'il existe au moins un atome d'hydrogène sur un carbone directement lié au groupement carbonyle (= groupement C=O). La cétone 3 est bien énoisable : ci-dessous est entouré en orange et sont soulignés en bleu respectivement le groupement carbonyle et les atomes d'hydrogène directement liés à l'un des C liés au C=O.

D FAUX 1 et 3 ont des formules brutes différentes, elles ne sont donc pas isomères de



constitution (cf. correction de l'item D de la question précédente). En effet, si l'on regarde le groupement qui diffère entre 1 et 3 (entouré ci-dessous), on peut directement remarquer qu'il y a des atomes de carbone dans 3 que l'on ne retrouve pas dans 1. Les molécules 1 et 3 n'ont pas le même nombre de chaque atome, leur formule brute est donc différente.

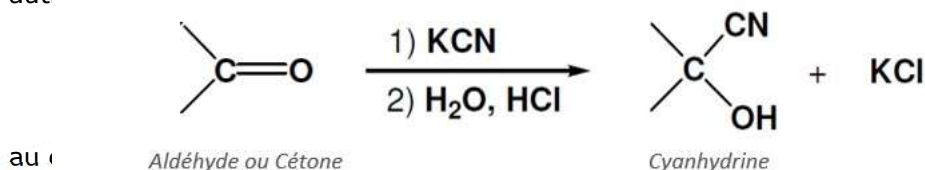


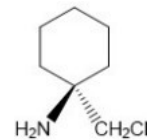
E VRAI Aucune des molécules présentées ne possède de C* (=C lié à 4 groupements différents). Elles sont donc achirales, c'est-à-dire qu'elles ne dévient pas la lumière : leur pouvoir rotatoire est bien nul.

Question 2 :

Cochez la ou les bonne(s) réponse(s) :

- A. La structure 1 traitée par H₃C-COOH et une quantité catalytique de H⁺, conduit à un ester et à une molécule d'eau.
- B. La structure 1 traitée par H₃C-COOH et une quantité catalytique de H⁺, conduit entre autres



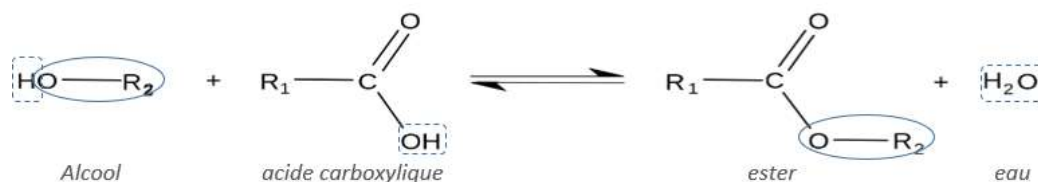


- C. La structure 2, traitée par HCl, conduit au composé suivant :
- D. La structure 3 traitée selon les conditions suivantes : 1) KCN, 2) H₂O, 3) HCl, conduit à un mélange racémique.
- E. La structure 3 traitée par l'anion hydroxyde n quantité catalytique de HO⁻ conduit à un aldol.

A VRAI



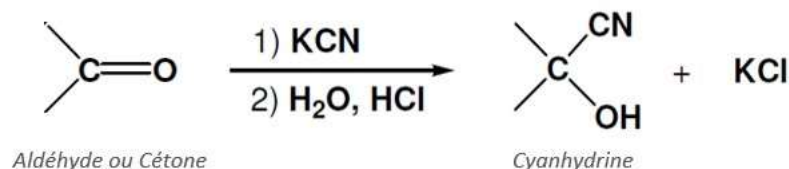
↳ Réaction facilement réversible par ajout d'acide ou de base.



B FAUX La molécule présentée est bien un ester, mais sa structure n'est pas celle attendue. En effet, la chaîne carbonée de l'alcool doit se trouver **après** le COO (cf. la formule dans la correction de l'item ci-dessus : ce qui est entouré en bleu se retrouve après le COO), et la chaîne carbonée de l'acide **avant** le COO (elle correspond à R1 dans la formule ci-dessus). Dans la structure présentée, c'est l'inverse, elle est donc fautive.

C FAUX La structure 2 correspond à une chaîne carbonée liée à un groupement amine. Il s'agit donc d'une molécule d'amine, qui lorsqu'elle réagit avec l'acide HCl, capte un hydrogène H pour former de l'ammonium. Il s'agit uniquement d'une réaction acide base : l'amine ne capte que le H et non le Cl. La structure présentée dans l'item aurait dû être identique à celle de 2 à l'exception d'un hydrogène en plus lié à l'azote N.

D VRAI La réaction évoquée dans cet item est la suivante :



La réaction de formation de cyanhydrines aboutit à l'obtention d'un **mélange racémique** lorsque l'aldéhyde/la cétone de départ ne possède pas déjà de C* (c'est bien le cas ici).

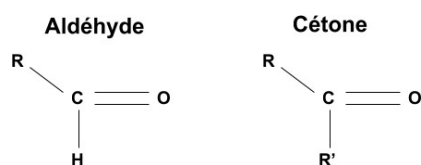
Pour le comprendre, il faut imaginer que lors de cette réaction, nous avons la possibilité de créer un C*. Cependant, l'ion cyanure CN peut se lier soit par la face supérieure du carbonyle, soit par sa face inférieure, avec des chances égales. Il y aura donc formation d'un mélange composé à 50 pourcents d'une cyanhydrine avec un C* d'une certaine

configuration, et à 50 pourcents de son énantiomère, c'est-à-dire d'une autre cyanhydrine avec un C* d'une configuration opposée. Or un mélange équimolaire de deux énantiomères est un mélange racémique.

Remarque : si l'aldéhyde/la cétone de départ possède déjà un C*, on aura à l'issue de la réaction un mélange de diastéréoisomères et non pas d'énantiomères : ils auront la configuration d'un C* (celui formé suite à l'addition de l'ion CN) qui va changer mais aussi un C* (qui est là dès le départ) de configuration absolue identique.

E FAUX La structure 3 est une cétone et non un aldéhyde ! Donc si la réaction de condensation aldolique est possible, elle aboutira à la formation d'un **cétol** et non d'un aldol !

On voit que 3 n'est pas un aldéhyde car elle ne comporte pas de groupement CHO, mais un groupement C=O lié à 2 carbones !



Remarque : ici, ce n'était pas la peine de vérifier que 3 était bien énoisible pour savoir si la réaction était possible, car vous pouviez directement savoir que l'item était faux en faisant bien la différence entre aldéhyde et cétone.