

S4 – UE Génétique Moléculaire

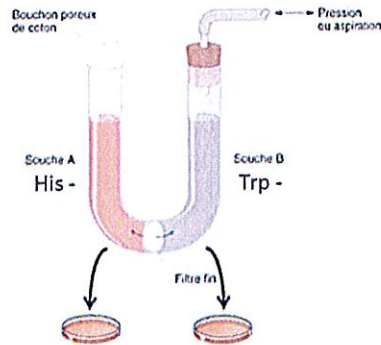
1^{ère} session – Mai 2022

L'usage de la calculatrice n'est pas autorisé.

Sujet de Mme Bouton (durée indicative : 60 minutes), à rédiger sur la copie n°1

Question 1

a- Après avoir décrit l'expérience du tube en U ci-dessous (Lederberg et Zinder, 1951), vous expliquerez ce qu'elle met en évidence concernant la conjugaison bactérienne.



Sur milieu minimum -> aucune croissance

b- En vous appuyant sur des schémas, vous expliquerez le processus de conjugaison entre 2 bactéries.

Question 2

Que mettent en évidence les travaux de Chargaff ?

Question 3

Présentez une maladie (déterminisme génétique et conséquences) causée par une mutation génétique conduisant à la modification d'un seul acide aminé.

Question 4

On rappelle que les mutants rII du phage T4 se développent sur *E. coli* B comme les T4 normaux, mais non sur *E. coli* K12.

On cherche à cartographier 2 mutations du phage T4 dans la région rII appelée x et y.

Pour cela, une co-infection de la souche B par les deux mutants rII-x et rII-y est réalisée. Le lysat obtenu est dilué $5 \cdot 10^6$ fois et testé sur la souche B d'*E. coli*, 20 plages de lyse sont comptées. Lorsque le lysat est dilué 10^4 fois et testé sur la souche K12 d'*E. coli*, 5 plages de lyse sont observées.

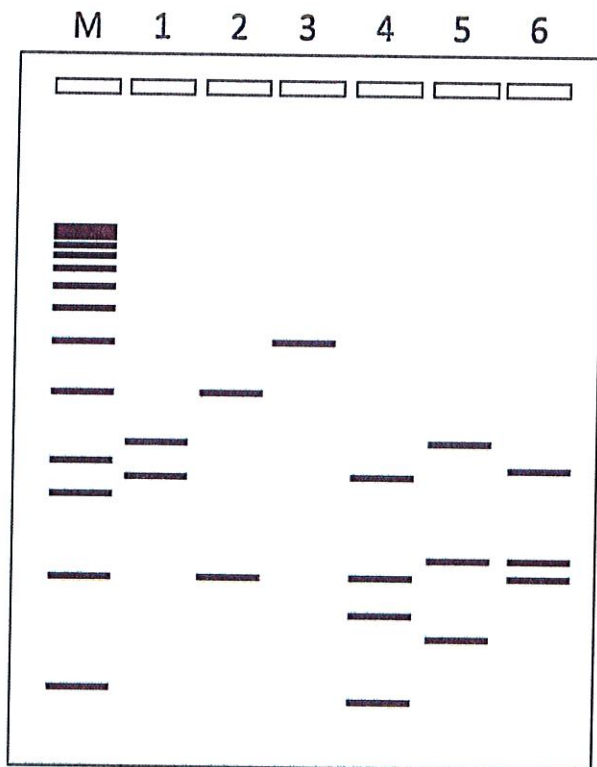
a) Donnez le génotype de tous les phages présents dans le lysat issu de la co-infection de la souche B par les 2 mutants.

b) Combien de phages sauvages sont présents dans le lysat non dilué issu de la co-infection ?

c) Quelle est la distance entre les 2 mutations x et y sur la région rII du phage T4 ?

Sujet de M Guérineau (durée indicative : 60 minutes), à rédiger sur la copie n°1

1°/ Déterminer la carte de restriction du plasmide dont les digestions par différentes enzymes de restriction ont donné par électrophorèse en gel d'agarose les profils suivants :



M : marqueur de taille

1 : EcoRI

2 : HindIII

3 : Pst I

4 : EcoRI + HindIII

5 : EcoRI + Pst I

6 : HindIII + Pst I

2°/ Pour une réaction de PCR, on souhaite utiliser une amorce R avec l'amorce F suivante :

F : 5' -GCTTCGAGTGTCCATAAGC-3'

Parmi les 4 amorces R ci-dessous, laquelle préconisez-vous d'utiliser ? Pourquoi ? Justifier le rejet des autres amorces. Vous indiquerez les T_m de toutes les amorces (F et R). Quelle température d'annealing (hybridation) préconisez-vous d'utiliser pour la réaction de PCR ?

R1 : 5' -CACGCAGCAGCGGCATGAG-3'

R3 : 5' -CAGTAGTCTTTTTCAGGGTG-3'

R2 : 5' -CAGTCTTGCAGTGA CT CAG-3'

R4 : 5' -CAGTGTGCATAGCGTTAAAG-3'

3°/ Décrire les mécanismes de régulation de l'expression des gènes *lacZ*, *lacY* et *lacA* qui sont mis en place quand du glucose et du lactose se trouvent simultanément dans le milieu de culture des bactéries. Que se passe-t-il quand le glucose a été consommé ? Quelle protéine est codée par le gène *lacZ* et quelle est son activité ?

4°/ Quelle est la structure de la protéine GFP ? Quelle modification a été apportée à cette protéine pour améliorer ses propriétés ? Quelles en sont les conséquences ?



UFR des Sciences
L2 CHIMIE 2021-2022

Numéro d'étudiant :
.....

DOCUMENT A RENDRE

Réactivité de la molécule organique 2 - Examen session 1 – 2 mai 2022

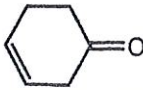

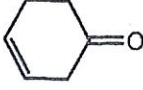
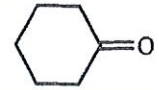
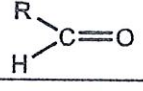
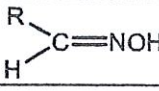
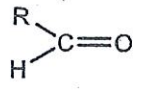
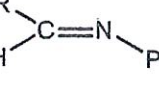
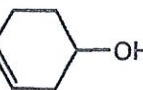
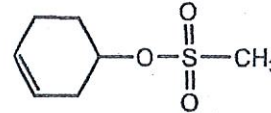
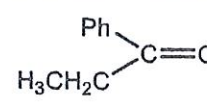
Aucun document n'est autorisé. Tout appareil électronique (téléphone, traducteur...) doit être posé sur la table, face cachée.

Durée : 2 heures

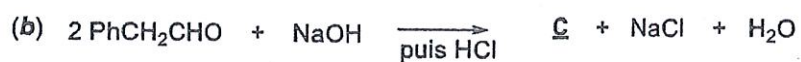
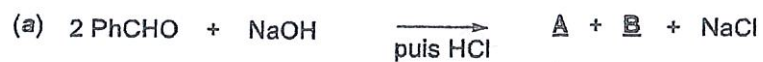
Partie « Synthèse organique » : temps estimé 1 h 40

Partie « Infra-Rouge » : temps estimé 20 min

Exercice I : Compléter le tableau suivant :

Substrat de départ	Conditions réactionnelles	Produit obtenu majoritairement
	→	
	→	
	→	
	→	
	→	
	$\xrightarrow[1/ \text{HO}^{\ominus}]{1/ \text{NH}_2\text{NH}_2}$ Chauffage	
(R)-pentan-2-ol	→	2-(S)-chloropentane
(R)-pentan-2-ol	→	2-(R)-chloropentane
(R)-pentan-2-ol	→	2-chloropentane racémique

Exercice II : Soient les réactions suivantes qui consistent à mettre un aldéhyde en présence de soude :

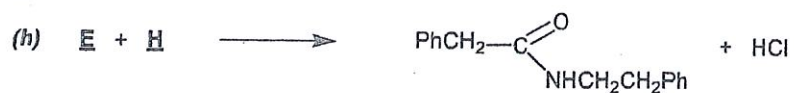
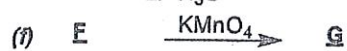
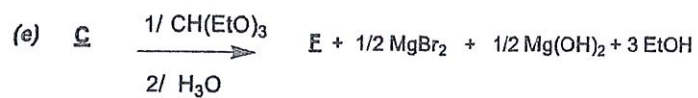
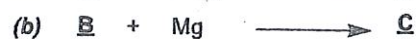


II.1 Donner le mécanisme de la réaction (a) ainsi que les formules semi-développées de A et B.

II.2 Donner le mécanisme de la réaction (b) ainsi que la formule semi-développée de C.

II.3 Pourquoi ces deux aldéhydes, PhCHO et PhCH₂CHO, ont une réactivité différente vis à vis de la soude ? Justifier votre réponse.

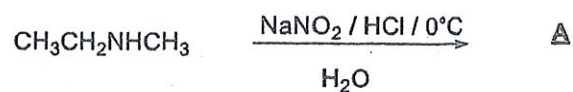
Exercice III : Soit la suite de réactions :



Donner la formule semi-développée des composés A à H. Reportez vos réponses dans le tableau ci-dessous.

Structure semi-développée des composés <u>A</u> à <u>H</u>	<u>A</u> :	<u>B</u> :	
	<u>C</u> :	<u>D</u> :	<u>E</u> :
	<u>F</u> :	<u>G</u> :	<u>H</u> :

Exercice IV : Soit la réaction suivante :



Donner le mécanisme de cette réaction ainsi que la formule semi-développée de A.
A quelle famille de composés appartient A ?

Question bonus

Proposer une voie de synthèse pour l'obtention du 2-chloropentane racémique à partir du pentan-1-ol. *Ne donner pas les mécanismes mis en jeu.*

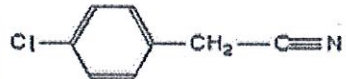
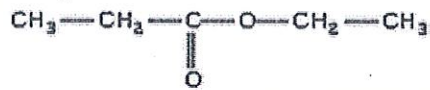
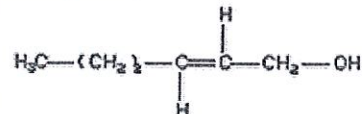
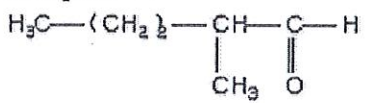

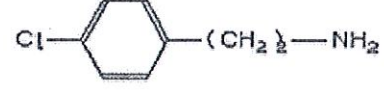
Partie Infra-rouge

durée approximative 20 min, barème 4 points/20

REDIGER SUR UNE COPIE SEPARÉE

Attribuer chacun des 6 spectres IR A à F à l'un des composés suivants :

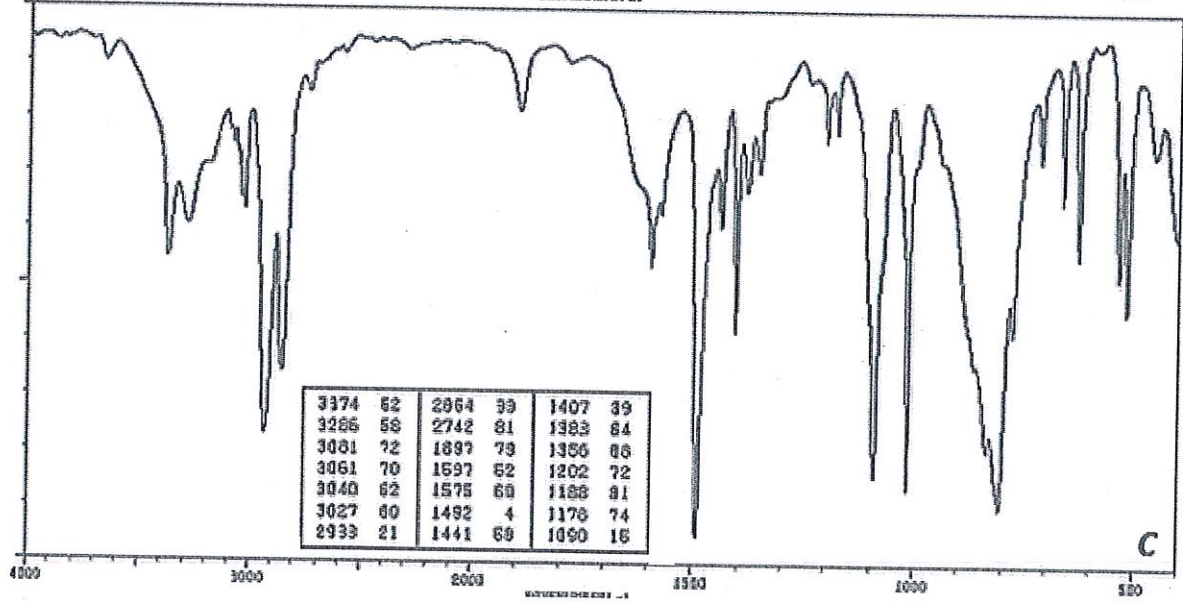
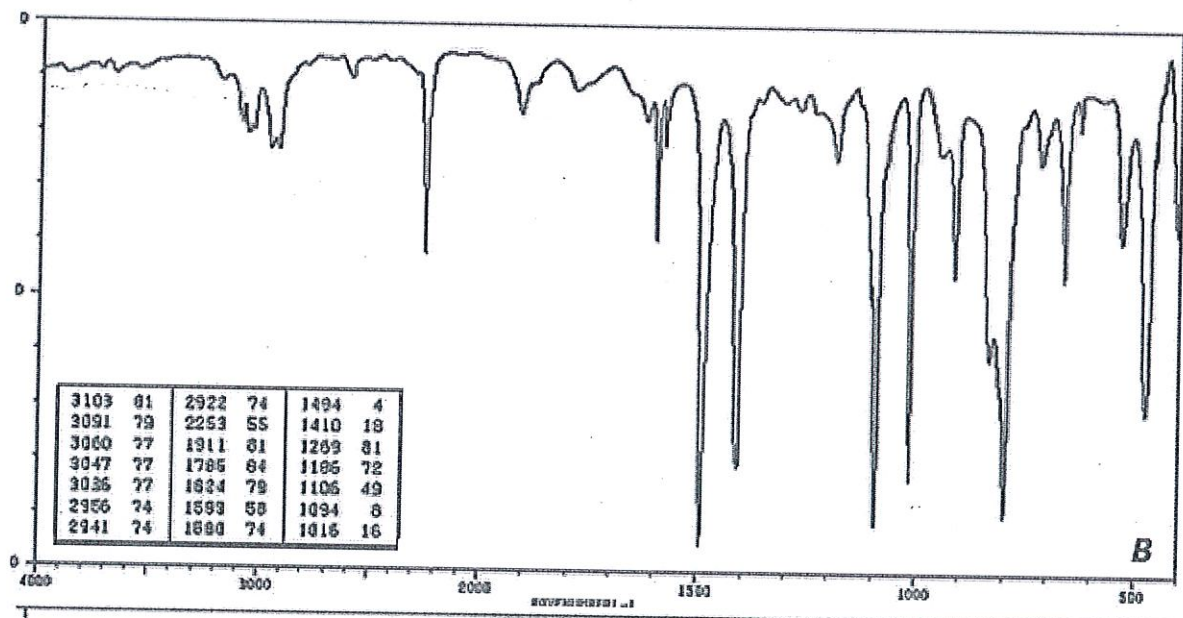
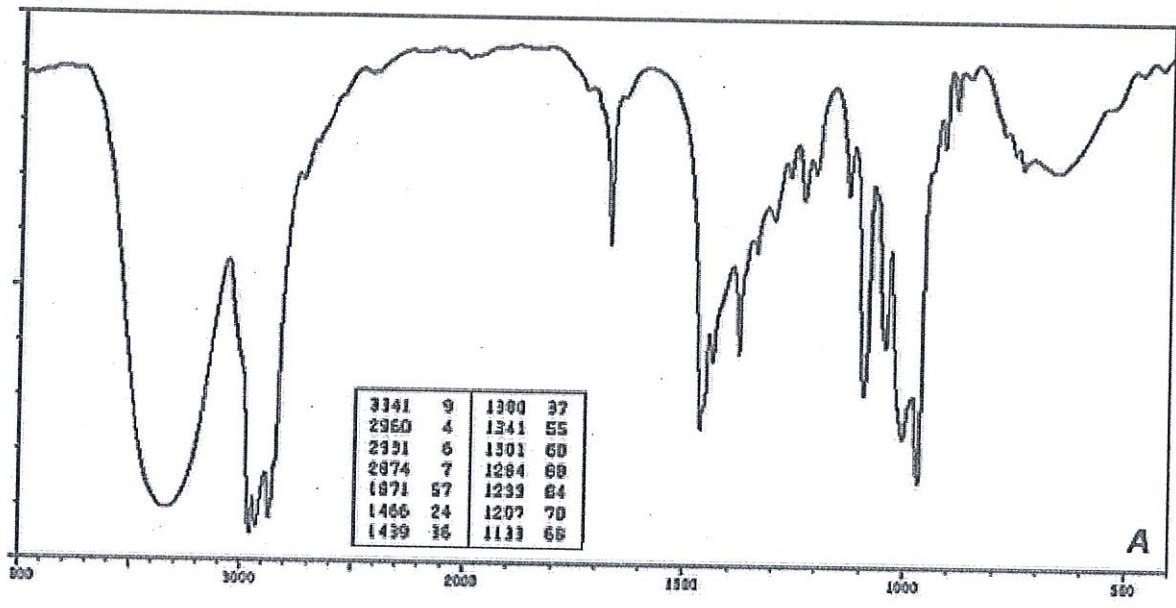
Tous les spectres : SDBSWeb : <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 27/04/2022)

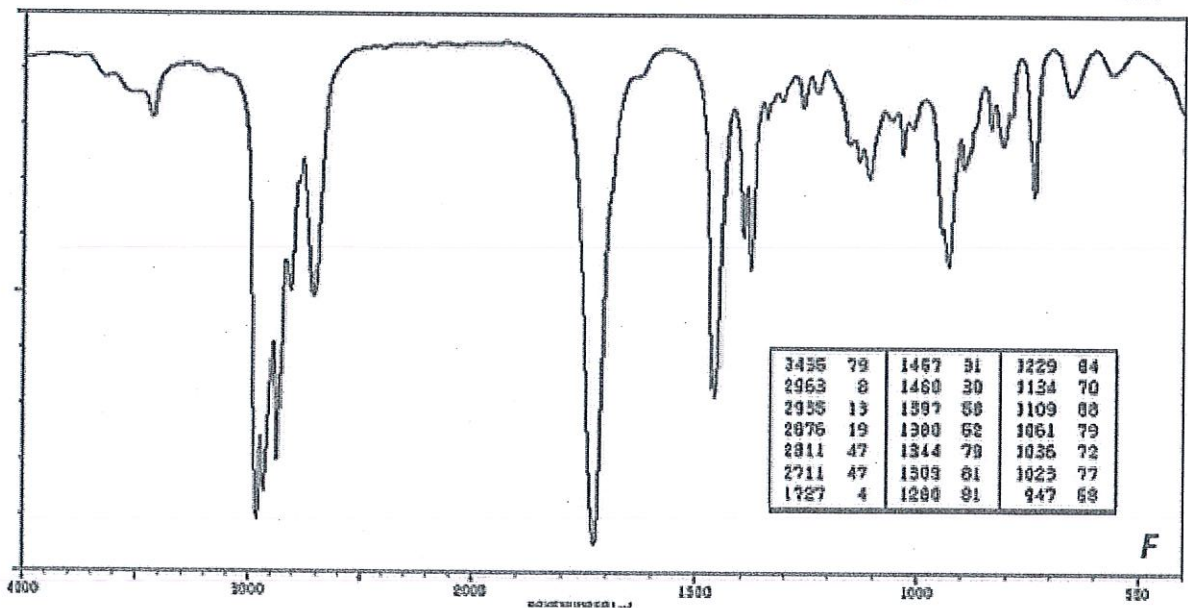
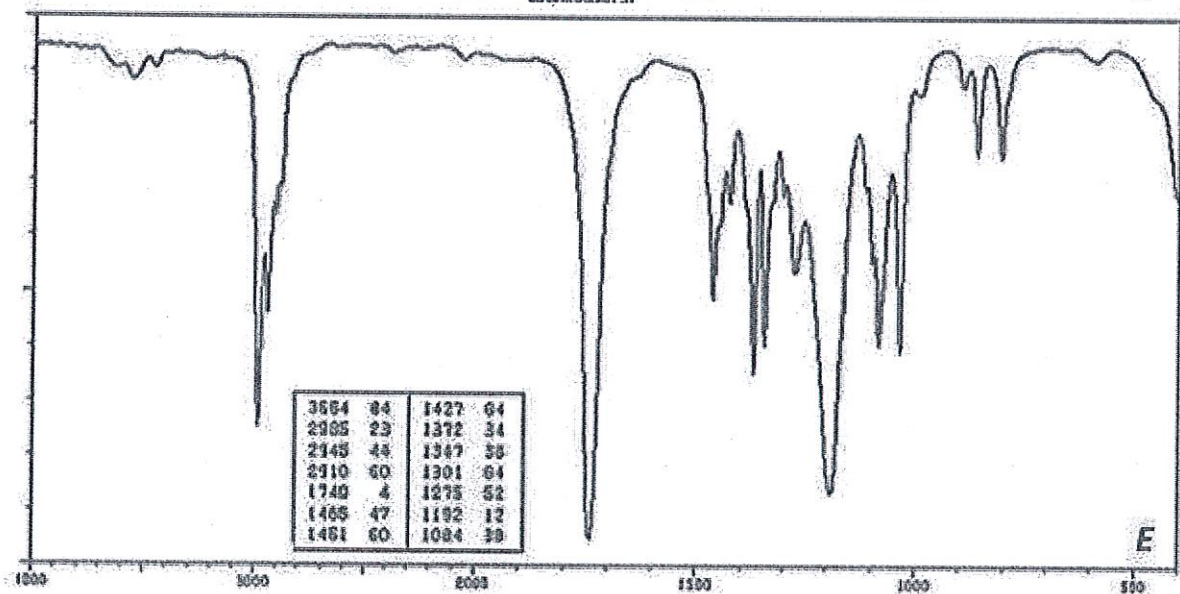
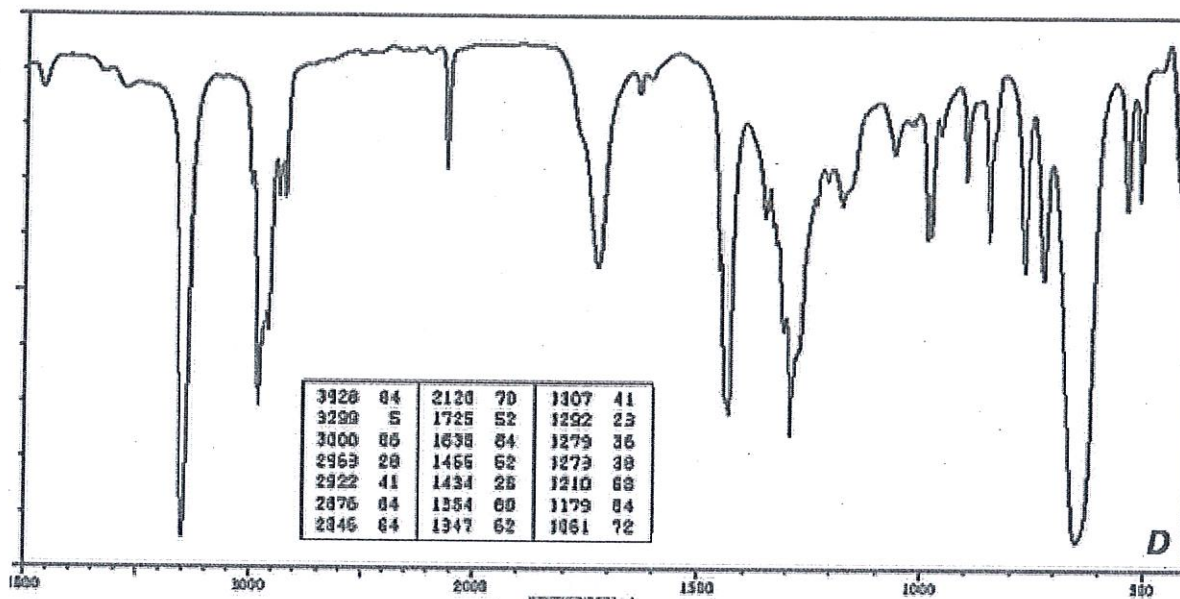
Composé 1 : 	Composé 2 : 
Composé 3 : 	Composé 4 : 
Composé 5 : 	Composé 6 : 

Vous justifierez vos réponses en précisant **sur votre copie** la position et le vibrateur responsable des bandes caractéristiques présentes dans les spectres .

Afin de mieux repérer la position des bandes, sur certains spectres un encadré précise la position des bandes (en cm^{-1}) et le % de transmission correspondant.

Spectres page suivante





Typical Infrared Absorption Frequencies						
Functional Class	Stretching Vibrations			Bending Vibrations		
	Range (cm ⁻¹)	Intensity	Assignment	Range (cm ⁻¹)	Intensity	Assignment
<u>Alkanes</u>	2850-3000	str	CH ₃ , CH ₂ & CH 2 or 3 bands	1350- 1470 1370- 1390 720- 725	med med wk	CH ₂ & CH ₃ deformation CH ₃ deformation CH ₂ rocking
<u>Alkenes</u>	3020-3100 1630-1680 1900-2000	med var str	=C-H & =CH ₂ (usually sharp) C=C (symmetry reduces intensity) C=C asymmetric stretch	880- 995 780- 850 675- 730	str med med	=C-H & =CH ₂ (out-of-plane bending) cis-RCH=CHR
<u>Alkynes</u>	3300 2100-2250	str var	C-H (usually sharp) C≡C (symmetry reduces intensity)	600- 700	str	C-H deformation
<u>Arenes</u>	3030 1600 & 1500	var med-wk	C-H (may be several bands) C=C (in ring) (2 bands) (3 if conjugated)	690- 900	str-med	C-H bending & ring puckering
<u>Alcohols & Phenols</u>	3580-3650 3200-3550 970-1250	var str str	O-H (free), usually sharp O-H (H-bonded), usually broad C-O	1330- 1430 650- 770	med var-wk	O-H bending (in-plane) O-H bend (out- of-plane)
<u>Amines</u>	3400-3500 (dil. soln.) 3300-3400 (dil. soln.) 1000-1250	wk wk med	N-H (1°-amines), 2 bands N-H (2°-amines) C-N	1550- 1650 660- 900	med-str var	NH ₂ scissoring (1°-amines) NH ₂ & N-H wagging (shifts on H-

									(bonding)
<u>Aldehydes & Ketones</u>	2690-2840(2 bands) 1720-1740 1710-1720 1690 1675 1745 1780	med str str str str str str	C-H (aldehyde C-H) C=O (saturated aldehyde) C=O (saturated ketone) aryl ketone α , β -unsaturation cyclopentanone cyclobutanone	1350- 1360 1400- 1450 1100	str str med	α -CH ₃ bending α -CH ₂ bending C-C-C bending			
<u>Carboxylic Acids & Derivatives</u>	2500-3300 (acids) overlap C-H 1705-1720 (acids) 1210-1320 (acids) 1785-1815 (acyl halides) 1750 & 1820 (anhydrides) 1040-1100 1735-1750 (esters) 1000-1300 1630-1695(amides)	str str med-str str str str str str str	O-H (very broad) C=O (H-bonded) O-C (sometimes 2-peaks) C=O C=O (2-bands) O-C C=O O-C (2-bands) C=O (amide I band)	1395- 1440 1590- 1650 1500- 1560	med med med	C-O-H bending N-H (1)-amide II band N-H (2)-amide II band			
<u>Nitriles</u> Isocyanates, Isothiocyanates, Diimides, Azides & Ketenes	2240-2260 2100-2270	med med	C≡N (sharp) -N=C=O, -N=C=S -N=C=N-, -N ₂ , C=C=O						

UE Fonctionnement de la cellule eucaryote - Durée : 2 heures

Total de l'épreuve : sur 100 points – Questions : sur 4 pages au total

Répondre à chaque question posée, en rédigeant de façon concise, précise et complète
(pas de schéma à la place - ni même en complément - d'une explication)

Les documents, ordinateurs, téléphones portables sont interdits.

.....

Traiter les Sujets I) et II) ci-dessous (répondre sur deux copies séparées) :

Sujet I) : S. Bouton (Questions I à III - durée conseillée : 50 minutes) [sur 40 points]

Question I : (20 points)

Sous forme d'un **tableau**, vous présenterez les différents types de plastes que l'on peut trouver dans une cellule végétale. Vous préciserez notamment la fonction de ces plastes et dans quels tissus on peut les observer.

Question II : (10 points)

Quelles sont les 3 familles de **polysaccharides** présentes dans la paroi des cellules végétales ? Vous préciserez pour chaque famille, la structure des polysaccharides et si des interactions sont possibles entre les molécules.

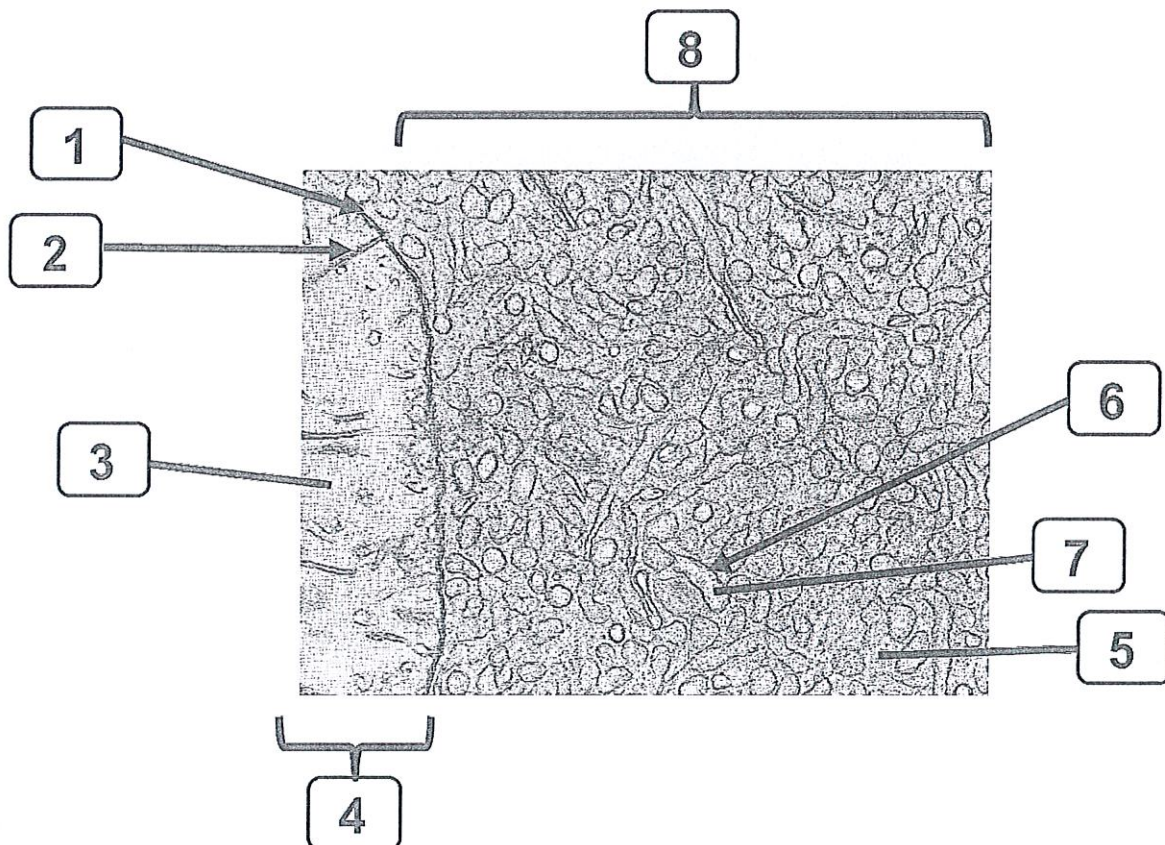
Question III : (10 points)

Pour chaque affirmation, indiquez si elle est **vrai ou fausse** et dans tous les cas, justifiez votre réponse en vous **appuyant sur des exemples précis**.

- 1- Les aquaporines sont des complexes protéiques constitués de plusieurs sous-unités traversant la membrane tonoplastique
- 2- Tous les ions contenus dans la vacuole sont toujours présents en plus grande concentration que dans le cytoplasme
- 3- Le gluten est un sucre stocké dans les vacuoles des graines
- 4- La vacuole peut stocker des molécules toxiques pour la cellule
- 5- Les caroténoïdes sont des pigments stockés dans la vacuole et sont responsables de la coloration des tissus allant du bleu/violet au rouge.

Question IV : (25 points)

- 1) Décrivez et expliquez l'organisation du reticulum endoplasmique. (3 points)
- 2) Le reticulum endoplasmique est le lieu et le support d'un certain nombre de fonctions d'importance chez les eucaryotes. Donnez une liste de ces fonctions en indiquant, pour chacune, la forme de reticulum impliquée. (4 points)
- 3) La micrographie suivante montre un détail d'une coupe d'hépatocyte de rat :



- a) Quels sont la technique de préparation et le type de microscope utilisés ? (1 point)
 - b) Renseignez tous les éléments de légende demandés (numérotés de 1 à 8). (4 points)
- 4) Trois chercheurs nommés A, B et C suivent l'évolution des surfaces membranaires du reticulum endoplasmique et de l'appareil de Golgi dans les hépatocytes de rats ayant reçu une injection quotidienne de phénobarbital, à raison de 100 mg/kg d'animal, pendant 5 jours consécutifs.
- a) Avant de lire les mesures obtenues pour les surfaces membranaires de ces organites pour chacun des 5 jours de la durée du traitement, l'hypothèse de travail des trois chercheurs est que la surface membranaire du REL (reticulum endoplasmique lisse) aura augmenté significativement au cours du temps : pourquoi ont-ils raison ? quelle(s) explication(s) pouvez-vous proposer en appui à leur hypothèse de travail ? (3 points)

b) Concernant l'évolution du REG (reticulum endoplasmique granuleux) au cours des 5 jours de l'expérience de traitement au phénobarbital, les trois chercheurs ont cette fois des hypothèses différentes : à l'issue des 5 jours de traitement,

- le chercheur A pense que le REL aura proliféré et que le REG aura au contraire régressé,
- le chercheur B pense que le REL aura proliféré et que le REG aura aussi proliféré,
- le chercheur C pense que le REL aura proliféré et que la surface membranaire du REG sera restée stable.

Quel chercheur a raison? Justifiez votre réponse. (3 points)

c) Quelle serait votre hypothèse de travail concernant l'évolution des surfaces membranaires de l'appareil de Golgi à l'issue des 5 jours de traitement ? Justifiez votre réponse. (2 points)

d) Enfin, que prédisez-vous pour tous ces organites si on mesure leurs surfaces membranaires 10 jours après l'arrêt total du traitement ? Pourquoi ? Que se sera-t-il passé ? Expliquez et nommez le processus. (5 points)

Question V : (7 points)

a) Nommez les 4 grands types de jonctions intercellulaires. Pour chacune indiquez sa fonction et donnez le nom des protéines transmembranaires impliquées. (6 points)

b) Certaines de ces jonctions intercellulaires sont organisées en ceintures (lesquelles?) alors que d'autres (lesquelles?) impliquent des zones plus ponctuelles au niveau des membranes des cellules. (1 point)

Question VI : (10 points) **Lysosomes et péroxysomes**

Répondre en indiquant simplement « vrai » ou « faux » à toutes les affirmations suivantes.

De plus, pour chaque **réponse jugée fausse, justifiez et complétez en corrigeant** l'affirmation.

1. Les ribosomes impliqués dans la synthèse de protéines lysosomales vont se fixer sur la face hyaloplasmique de la membrane du reticulum endoplasmique granuleux.
2. Certains ribosomes peuvent être accolés, du côté hyaloplasmique, à la membrane du REG mais aussi à la membrane externe de l'enveloppe nucléaire.
3. Dès la synthèse de la séquence signal (un peptide d'une vingtaine d'acides aminés hydrophobes), une particule de reconnaissance du signal (SRP) présente dans le hyaloplasme se fixe dessus.
4. Certaines protéines synthétisées au niveau du REG peuvent être partiellement transloquées dans la membrane du REG et y rester intégrées, devenant ainsi des protéines dites intrinsèques (ou transmembranaires).
5. Les vésicules bourgeonnant en trans d'un dictyosome de l'appareil de Golgi et transportant des protéines à destination des lysosomes sont recouvertes d'un manteau de clathrine.
6. Une vésicule recouverte de clathrine ne perd jamais son manteau après son bourgeonnement puis individualisation dans le hyaloplasme.

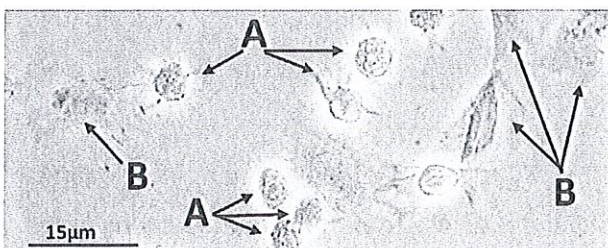
7. Les enzymes lysosomales lient le récepteur au Mannose-6-Phosphate (ou mannosyl-6-phosphate) à pH 6,7 dans le trans-Golgi et le relarguent à pH acide dans les endosomes tardifs et lysosomes.
8. Les récepteurs au Mannose-6-Phosphate sont ensuite détruits par l'acidité des endosomes.
9. Les lysosomes sont des organites riches en oxydases et catalase.
10. Les lysosomes sont des organites capables de se diviser.
11. Les péroxysomes d'une cellule sont connectés entre eux par des prolongements de leurs membranes.
12. Le Mannose-6-phosphate (ou mannosyl-6-phosphate) constitue le signal d'adressage des protéines aux péroxysomes.
13. La membrane des péroxysomes possède de nombreuses pompes à protons assurant l'acidification du pH de la matrice.
14. Les péroxysomes sont le siège de réactions conduisant à la production de peroxyde d'hydrogène.

Question VII : (14 points)

- a) Quelles sont les différences majeures entre la membrane interne et la membrane externe d'une mitochondrie ? (4 points)
- b) La plupart des protéines des mitochondries sont importées du cytoplasme et doivent en traverser les membranes. Comment les enzymes qui fonctionnent dans la matrice des mitochondries sont-elles importées dans ce compartiment cellulaire ? (6 points)
- c) Les mitochondries sont qualifiées d'organites « semi-autonomes ». Expliquez et justifiez. (4 points)

Question VIII : (4 points)

Les granulocytes (observés en séance de TP à partir d'hémolymphe de chenilles et correspondant aux cellules légendées A sur la photographie ci-dessous) peuvent présenter de nombreuses expansions au niveau de leur membrane plasmique.



Comment appelle-t-on ces expansions et quel est leur rôle ? (2 points)

Comment s'appelle le processus dans lequel elles sont impliquées ? (1 point)

Que permet ce processus ? (1 point)



03 Mai 2022

LICENCE Mention Chimie

Examen « Chimie des Eléments »
(Durée 2 heures – 13h30/15h30)

Les documents sont interdits
Calculatrices à « mémoires vides » autorisées
Les réponses doivent être concises et claires

I - L'AZOTE

1. Donner les différents degrés d'oxydation de l'azote possibles en fournissant un exemple de composé pour chaque degré d'oxydation (nom et formule). Indiquer des exemples d'oxydes et d'acides.
2. **L'Ammoniac.** Décrire brièvement la préparation de cette molécule. Commenter l'aspect thermodynamique de cette synthèse (effet de la température, de la pression et composition du mélange). Comment sont préparés les réactifs nécessaires à cette synthèse ? Quelles sont les principales propriétés de l'ammoniac ?
3. **L'acide nitrique.** Décrire la synthèse industrielle de cet acide. Comment cet acide est-il concentré ? Quels sont les propriétés chimiques de l'acide nitrique ? Quels sont ses principales applications ?

II - LE CARBONE

1. Citer les différents isotopes naturels du carbone et leurs applications. Citer les différentes formes de **carbone élémentaire** présentées (naturelles, artificielles, variétés allotropiques). Qu'est-ce qu'un charbon ? Le carbone élémentaire est-il un oxydant ou un réducteur ?
2. Décrire les différences existantes entre le carbone **graphite** et le carbone **diamant** (structure, masse volumique, dureté, conductivité électrique). Comment le graphite et le diamant artificiels sont-ils préparés ? Quels sont leurs réactivités ?
3. **Le dioxyde de carbone.** Dessiner sa structure de Lewis. Comment est-il préparé ? Quels sont les mécanismes naturels de fixation du CO₂ ? Quels sont ses propriétés chimiques ? Quelles sont ses principales utilisations ?

III - LE SILICIUM

1. Quelles sont les différentes variétés polymorphiques de la silice SiO₂ ? Peut-elle être amorphe ?
2. **Les silicates.** Donner la formule du motif tétraédrique de base, le dessiner et donner le degré d'oxydation du silicium correspondant.
3. Expliquer les règles générales de classification des silicates. Citer les noms des différents groupes de silicates et donner leur dimensionnalité.

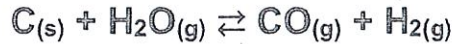
IV - LE PHOSPHORE

1. Quelles sont les différentes variétés allotropiques de phosphore élémentaire ? Quelles sont leurs principales applications ? Qu'est-ce qu'un phosphure ?

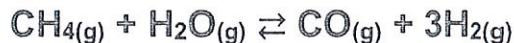
2. Quels sont les principaux minerais naturels contenant du phosphore ?
3. Donner deux exemples de phosphore « biotique », c'est-à-dire de molécules provenant de la matière vivante et contenant du phosphore.

V – EXERCICE : Gaz à l'eau

La réaction du « gaz à l'eau » correspond à la fabrication de H₂ et de CO par oxydation du coke par de la vapeur d'eau, selon :



Le coke est aujourd'hui remplacé par le méthane CH₄ pour la fabrication de CO et H₂ = « gaz de synthèse », selon :

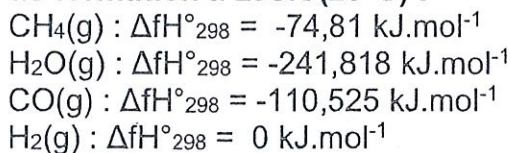


1. Calculer les variations d'enthalpie ($\Delta_r H^\circ_{298}$), d'entropie ($\Delta_r S^\circ_{298}$) et d'enthalpie libre molaire ($\Delta_r G^\circ_{298}$) associés à cette réaction. Cette réaction est-elle thermodynamiquement possible dans les conditions standards ?

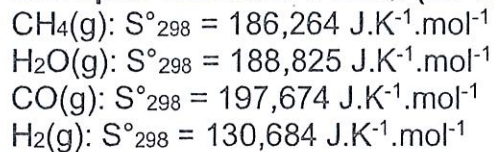
2. Le cas échéant, à partir de quelle température devient-elle possible ? On supposera que les $\Delta_f H^\circ_{298}$ et les S°_{298} sont indépendants de la température.

Données :

Variations d'enthalpies standard de formation à 298K (25°C) :



Entropies standard à 298K (25°C) :



VI – EXERCICE : Stabilité de l'alumine

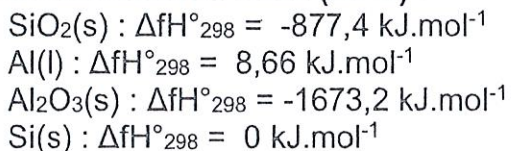
1. Calculer la valeur numérique à T = 1000K de la variation d'enthalpie libre ($\Delta_r G^\circ_{298}$) associés à la réaction de la silice avec l'aluminium, selon :



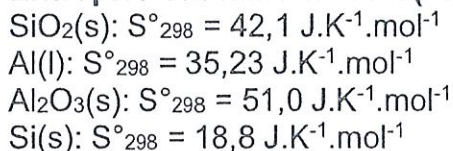
2. Pourquoi est-il ainsi déconseillé de faire fondre de l'aluminium dans un creuset en silice ?

Données :

Variations d'enthalpies standard de formation à 298K (25°C) :



Entropies standard à 298K (25°C) :





DOCUMENTS INTERDITS, CALCULATRICE INTERDITE

Botrytis cinerea est un champignon phytopathogène qui peut attaquer au moins 270 espèces végétales (vigne, tomate, fraise, haricot, salade...) et provoquer de gros dégâts en agriculture. Nous rappelons que les champignons sont des organismes eucaryotes pluricellulaires. Nous allons ici étudier quelques éléments du métabolisme de ce champignon.

- 1) *B. cinerea* est capable d'assimiler et de métaboliser le glucose par la voie d'Embden-Meyerhof-Parnas (EMP). Ecrire toutes les réactions de cette voie en indiquant les structures et les noms complets des molécules, ainsi que les noms des enzymes et des cofacteurs. (3 points)
- 2) Dans quel compartiment cellulaire se déroule cette voie métabolique ? (0,5 point)
- 3) Quel est le bilan stœchiométrique de cette voie ? (0,5 point)
- 4) Une expérience de pulse-chase est réalisée sur une suspension de cellules de *B. cinerea* avec du [5- ^{14}C]glucose. Expliquer le principe d'une expérience de pulse-chase. (1 point)
- 5) Indiquer par des astérisques (*) sur la réponse 1) le radiomarquage de chaque intermédiaire métabolique de la voie EMP ? (1,5 points)
- 6) Les champignons sont des organismes aérobies stricts. Vers quelle voie métabolique sera orienté le produit final de la voie EMP ? Ecrire toutes les réactions de cette voie en indiquant les structures et les noms complets des molécules, ainsi que les noms des enzymes et des cofacteurs. (4 points)

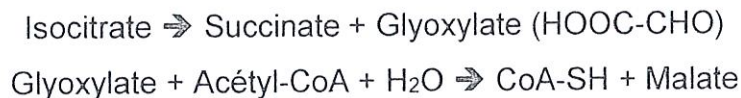
7) Quelle est la localisation cellulaire de cette voie métabolique ? Expliquer la transition entre le produit final de la voie EMP et le début de cette voie. (1,5 point)

8) Quel est le bilan stœchiométrique de cette voie en partant du produit final de la voie EMP ? (0,5 point) et en partant du glucose ? (0,5 point)

9) Indiquer le marquage isotopique des métabolites de cette voie lors de l'expérience de pulse-chase au [5- ^{14}C]glucose du 4). (3 points)

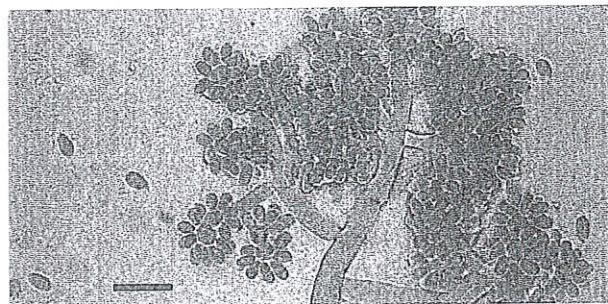
10) Pour lutter contre les champignons phytopathogènes, certains agriculteurs utilisent des fongicides afin d'améliorer les rendements de culture. Parmi ceux-ci, on trouve des inhibiteurs de la succinate déshydrogénase (SDHI). Expliquer l'effet de ces molécules sur le métabolisme des champignons et d'où vient l'effet fongicide. (2 points)

11) Certains champignons, dont *B. cinerea*, possèdent une isocitrate lyase. Cette enzyme catalyse la transformation de l'isocitrate en glyoxylate et en succinate. En présence d'acétyl-CoA et d' H_2O , une malate synthase catalyse ensuite la formation de malate :



Montrer comment ces réactions peuvent opérer un shunt de la voie métabolique du 6). Faire le bilan stœchiométrique du shunt en partant de la molécule d'entrée dans la voie métabolique du 6). (2 points)

Bonus : Expliquez quel est l'avantage apporté par le shunt du glyoxylate chez *B. cinerea* comparé à d'autres organismes qui ne le possèdent pas. (1 point)



Botrytis cinerea (barre = 20 μm) Muséum national d'histoire naturelle

Licence L2-S4, année 2021-2022

Examen du cours de « Diagrammes d'Equilibres de Phases »

Mercredi 4 Mai 2022, durée = 2 heures,

Barème indicatif sur 30 pts, qui sera ajusté en fonction des meilleures copies

Exercices I, II et III sur une copie. Exercice IV sur une autre copie

I) Questions de Cours (20', 6pts)

Illustrez succinctement chacune des réponses avec un petit schéma commenté

I-1) Qu'est-ce qu'un diagramme binaire avec eutectique ?

I-2) Qu'est-ce qu'un dôme de démixtion ?

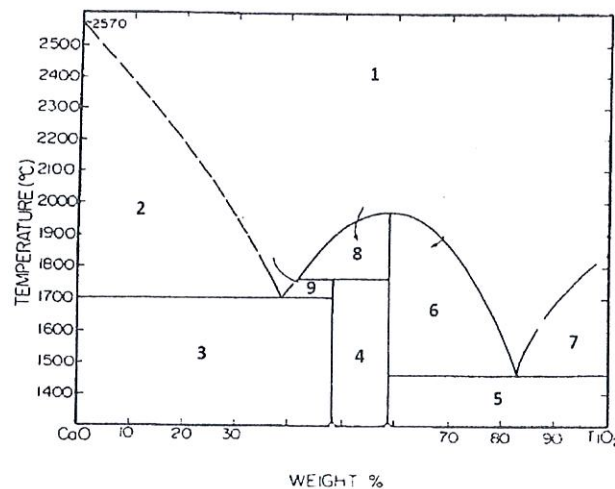
I-3) Ecrire l'équilibre fondamental d'Ellingham entre un métal et son oxyde et donner l'expression de la $\Delta_r G$ associée

I-4) La courbe d'équilibre Liquide \rightleftharpoons Solide dans le diagramme (p, T) de l'eau est à (forte) pente négative. Pourquoi forte ? Pourquoi négative ?

I-5) Lors des Travaux Pratiques que vous avez réalisés dans le cadre de ce cours, quels systèmes chimiques avez-vous étudié aux Thèmes 1 et 2 et quelles sont les allures des diagrammes de phases obtenus ?

II) Diagramme CaO – TiO₂ (30', 8 pts)

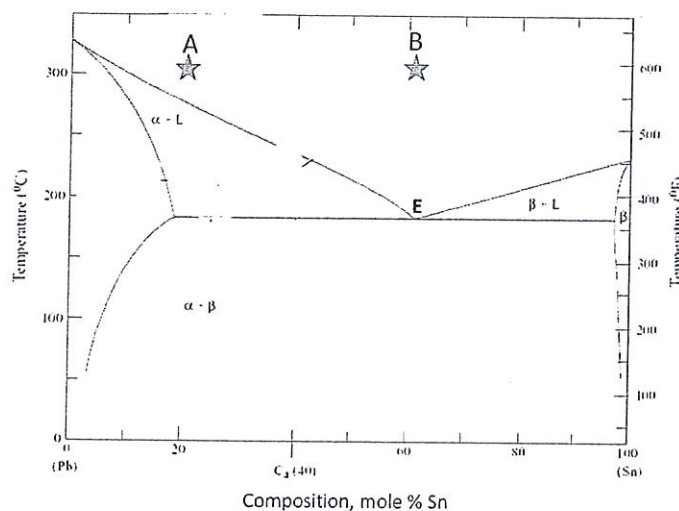
Le Diagramme binaire ci-dessous représente le système CaO-TiO₂, les abscisses étant données en % massiques.



- 1) Retrouver les positions, en % massique w%, des composés définis $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ et CaTiO_3 ($M_{\text{Ca}} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{Ti}} = 48 \text{ g.mol}^{-1}$)
- 2) Quelles sont les compositions molaires des deux points eutectiques de ce diagramme ? On donne, pour un binaire A-B, $x_A = (w_A.M_B) / (w_A.M_B + (1-w_A).M_A)$
- 3) Donner les phases en présence dans l'ensemble des domaines numérotés de 1 à 9 ?
- 4) Ecrire l'équilibre péritectique de ce diagramme et donner la composition massique du liquide péritectique.
- 5) Quelles sont les températures de fusion totales de CaO , $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, CaTiO_3 et TiO_2 ?
- 6) On dispose de 100 g de CaO (qui fond à très haute T) et on veut y ajouter un peu de TiO_2 pour obtenir un liquide Ca-Ti-O à 1700°C . Quelle masse de TiO_2 doit on mélanger à CaO ?
- 7) On dispose de 40g de TiO_2 (qui fond à haute T) et on veut y ajouter un peu de CaO pour obtenir un liquide Ca-Ti-O à 1460°C . Quelle masse de CaO doit on mélanger à TiO_2 ?

III) Diagramme binaire Pb-Sn (30', 6 pts)

Le Diagramme binaire ci-dessous représente le système Pb-Sn, les abscisses étant données en % molaires.



- 1) Quelles sont les domaines de variations en composition des solutions solides α et β ?
On étudie deux liquides A et B placés à 300°C que l'on refroidit.
- 2) Quelles sont les températures de début de solidification ?

- 3) Donner, pour A et B, les compositions des phases en présence et leurs proportions, quand ils sont placés à $T_1 = 220^\circ\text{C}$
- 4) Donner, pour A et B, les compositions des phases en présence et leurs proportions, quand ils sont placés à $T_2 = 150^\circ\text{C}$

On étudie un solide de composition globale telle que $\text{Sn/Pb} = 4$, placé à 100°C .

- 5) Quelles sont les compositions et les proportions des phases en présence. Quelle est sa température de fusion totale ?

IV) Analyse thermique d'un mélange d'oxalates hydratés $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (40', 10 pts)

On étudie par analyse thermique un mélange de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ($m_{\text{total}} = 1 \text{ g}$). Les résultats sont donnés sur la figure 1.

- 1) Quelles sont les différents types de courbes de la figure 1 ? par quelle technique peut-on les obtenir ? quelles information(s) peuvent en être extraite(s) ?

Sur la courbe de TG, on observe une perte de masse entre 130 et 220°C . Cette perte est attribuée à la déshydratation de tous les oxalates. L'étude séparée des différents oxalates hydratés montrent qu'ils perdent cette eau dans le domaine de température de $137\text{-}205$, $135\text{-}185$ et $128\text{-}155^\circ\text{C}$ pour l'oxalate de Ca, Sr et Ba respectivement.

- 2) Est-il possible de discriminer les différents oxalates hydratés sur les courbes de la figure 1 ? (En justifiant votre réponse)
- 3) A partir de la figure 1 préciser si ces déshydratations sont des phénomènes exothermiques ou endothermiques.
- 4) Ecrire l'équation correspondant à la déshydratation complète de l'oxalate de formule générale $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.
- 5) En prenant l'exemple de l'oxalate de Calcium ($M = \text{Ca}$ et $n = 1$) et en vous aidant des données en fin d'exercice, calculer l'enthalpie correspondant à la réaction de déshydratation. Commentez les réponses 3) et 5). (On considérera que les valeurs des enthalpies de formation sont indépendantes de la température pour l'ensemble de l'exercice)

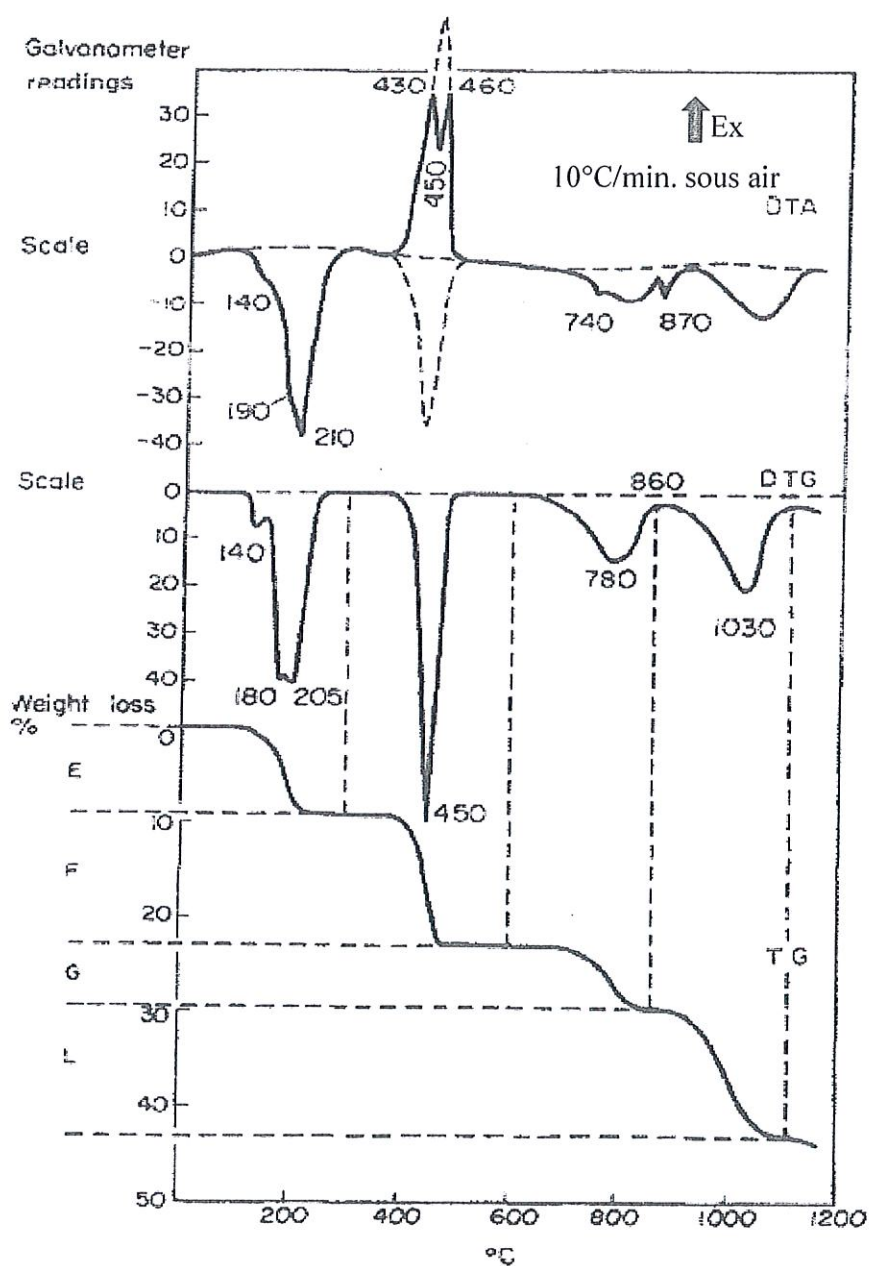


Figure 1 (d'après Erdey L. et al. Talanta, 1962, Vol. 9, pp. 489 to 493)

Après la perte d'eau, les oxalates anhydres se décomposent (tous en même temps) en carbonate, à une température dont le taux de transformation est maximal à 450°C.

- 6) Ecrire l'équation correspondant à cette transformation en considérant l'oxalate de formule générale MC_2O_4 .

- 7) A partir de la figure 1 préciser si cette transformation est un phénomène exothermique ou endothermique.
- 8) En prenant l'exemple de l'oxalate de Calcium et en vous aidant des données en fin d'exercice, calculer l'enthalpie correspondant à cette réaction. Commentez les réponses 7) et 8).
- 9) Dans le cas où la réponse à la question 8 n'est pas en adéquation avec celle de la 7, proposez une explication. Pour cela vous pourrez envisager une réaction secondaire pouvant se produire, en considérant le gaz issu de la réaction et le fait que l'expérience a été réalisée sous air. Vous utiliserez les données en fin d'exercice pour appuyer vos propos.

La décomposition du carbonate de calcium débute à 620°C et se finit à 860°C (fig. 1), puis celle du carbonate de strontium se produit. Les conditions expérimentales ne permettent pas d'observer complètement celle du carbonate de baryum.

- 10) Ecrire l'équation correspondant à cette décomposition en considérant le carbonate de formule générale MCO_3 .
- 11) A partir de la figure 1 préciser si cette transformation est un phénomène exothermique ou endothermique.
- 12) En prenant l'exemple du carbonate de calcium et en vous aidant des données en fin d'exercice, Calculer l'enthalpie correspondant à cette réaction. Préciser si la réponse à la question 11 était attendue.
- 13) A 740 et 870°C, on observe sur la courbe de DTA deux petits pics supplémentaires non attribuables à la décomposition des carbonates. A quel type de transformation pourraient-ils correspondre ?

On se propose enfin de déterminer le pourcentage massique des différents oxalates hydratés. Sur la figure 1, on peut lire les pourcentages de perte suivants, associé aux différentes réactions :

	E	F	G	L
% de perte massique	8,28	13,80	6,21	13,11

- 14) A quoi correspond la perte G ? Ecrire sur une seule ligne la suite de réactions associées à cette oxalate hydraté jusqu'à la formation de l'oxyde. A partir de la valeur de G, déterminer le pourcentage massique de l'oxalate hydraté associé dans le mélange de départ.
- 15) A quoi correspond la perte L ? Ecrire sur une seule ligne la suite de réactions associées à cette oxalate hydraté jusqu'à la formation de l'oxyde. A partir de la valeur de L, déterminer le pourcentage massique de l'oxalate hydraté associé dans le mélange de départ.

16) En déduire le pourcentage massique du troisième oxalate hydraté.

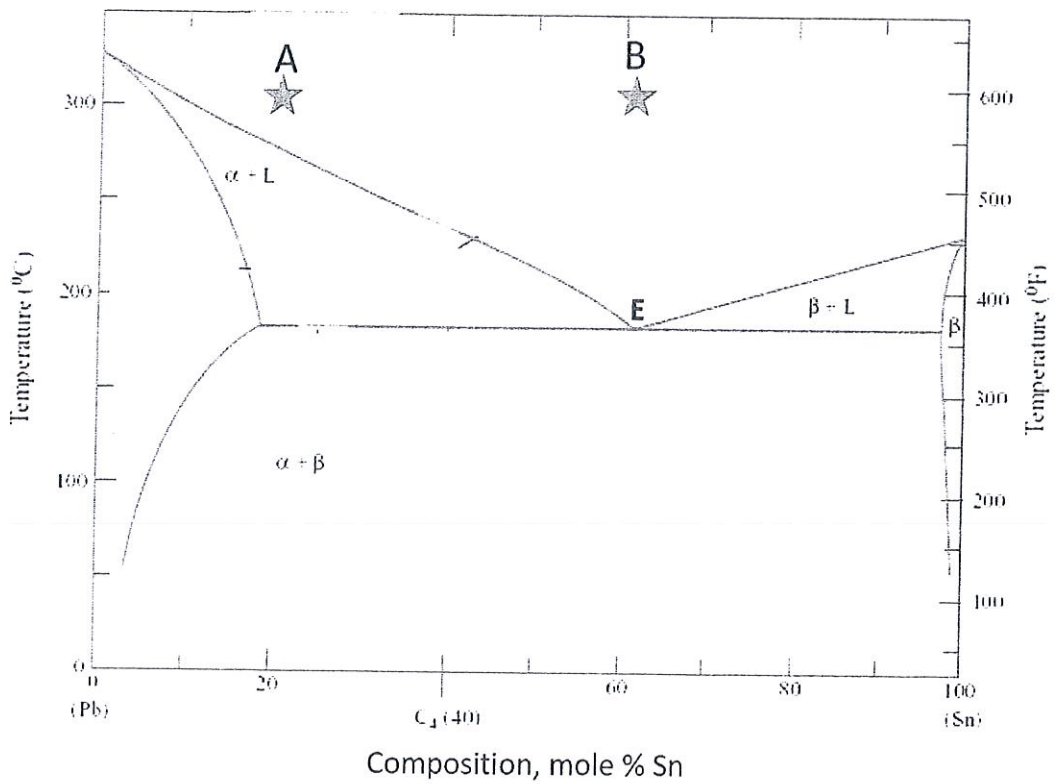
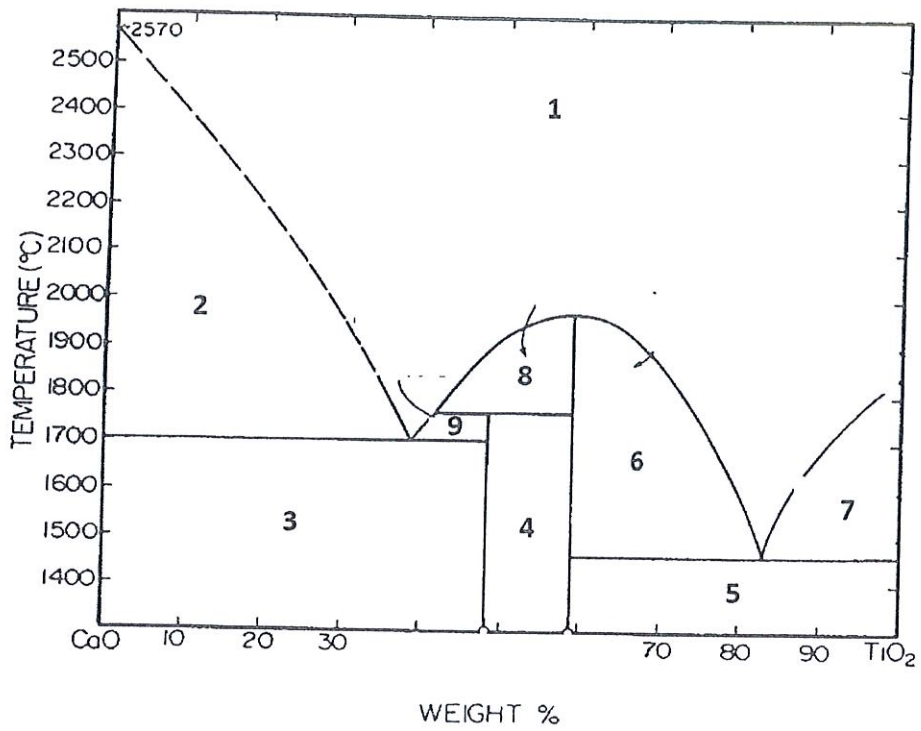
Données :

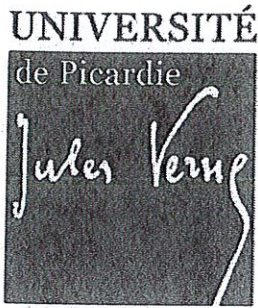
Composé	ΔH_f° (kJ/mol) à 298,15K
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-1674,86
CaC_2O_4	-1360,60
$\text{H}_2\text{O (g)}$	-241,84
CaCO_3	-1206,92
CaO	-635,09
CO (g)	-110,53
$\text{CO}_2 \text{ (g)}$	-393,51
$\text{O}_2 \text{ (g)}$	0

Masse molaire (g/mol) Ca = 40,078 ; Sr = 87,620 ; Ba = 137,327 ; O = 16,000 ; C = 12,010

Annexe : Diagrammes Binaires (à rendre)

N° Etudiant :





UE ENZYMOLOGIE

Examen final

Questionnaire à Choix Multiples

Aucun document n'est autorisé

Calculatrice interdite

Ne rendre que la grille de réponses annexe en inscrivant IMPERATIVEMENT votre numéro d'étudiant de la façon suivante :

Remarques :

A droite - Veuillez écrire votre numéro étudiant (les 8 chiffres sans la lettre avant) en commençant par la case de gauche et cocher les casés correspondantes de la façon suivante :

Ci-dessous - Veuillez remplir les cases correspondant à vos réponses de la façon suivante :

	1	2	1	4	2	7	6	6	
0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
1	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

① Je saisis mon numéro étudiant sans la lettre (uniquement les 8 chiffres)

② Je coche la case correspondant au numéro

Je n'écris rien dans la dernière colonne

Remarque. Plusieurs réponses correctes peuvent être attendues par question. Toute réponse fausse entrainera une pénalité sans engendrer de score négatif à une question.

Q1. Parmi les propositions ci-dessous, sélectionner celle(s) qui est(sont) correcte(s).

- A. Une enzyme est une protéine dotée d'une activité catalytique quels que soit les paramètres physicochimiques du milieu dans lequel elle se trouve.
- B. Une enzyme se caractérise à la fois par sa grande efficacité catalytique et par sa spécificité.
- C. Il existe un lien entre le niveau hiérarchique de structuration d'une enzyme et son activité catalytique.
- D. La résolution de la structure tridimensionnelle d'une enzyme peut conduire à une connaissance de la topologie de son site actif.
- E. Le fondement de la théorie des réactions enzymatiques repose sur la formation d'un complexe intermédiaire entre l'enzyme et le substrat.

Q2. Parmi les faits scientifiques ci-dessous ayant contribué au développement de l'enzymologie, sélectionner celui(ceux) qui date(nt) du siècle dernier.

- A. Description de la fermentation alcoolique par Louis Joseph Gay-Lussac.
- B. Etude de l'action du suc gastrique de requin sur certains aliments par Lazzaro Spallanzani.
- C. Développement d'une équation décrivant la cinétique d'une réaction catalysée par une enzyme agissant sur un substrat unique pour donner irréversiblement un produit.
- D. Isolement de la pepsine par Theodor Schwann, première enzyme isolée à partir d'un tissu animal.
- E. Obtention par Marcellin Berthelot d'une fraction précipitable à l'alcool capable de convertir le sucrose en glucose et fructose.

Q3. L'hexokinase catalyse le transfert d'un groupement phosphate de l'adénosine-triphosphate spécifiquement sur le carbone n° 6 du D-glucose conduisant alors à la formation du D-glucose-6-phosphate et la libération d'une adénosine-diphosphate. Comment qualifie-t-on cette spécificité d'action ?

- A. Une stéréosélectivité.
- B. Une chimiosélectivité.
- C. Une typosélectivité.
- D. Une régiosélectivité.
- E. Une énantiosélectivité.

Q4. Les enzymes qui catalysent des transferts d'électrons et de protons d'un donneur à un accepteur appartiennent à la classe :

- A. Des lyases.
- B. E.C. 1.
- C. Des hydrolases.
- D. Des ligases.
- E. Des oxydoréductases.
- F. Des déshydrogénases.

Q5. Parmi les enzymes listées ci-dessous, quelle(s) est(sont) celle(s) qui requièrent un co-facteur ou un co-enzyme pour assurer leur activité catalytique ?

- A. La β -galactosidase d'*Escherichia coli*.
- B. La cellulase de *Trichoderma reesei*.
- C. La carboxypeptidase A pancréatique.
- D. La glucose 6-phosphate déshydrogénase de *Bacillus subtilis*.
- E. La lipase de *Candida antarctica*.

Q6. Parmi les propositions ci-dessous, quelle(s) est(sont) celle(s) qui est(sont) correcte(s) ?

- A. La β -galactosidase est une enzyme catalysant l'hydrolyse non sélective de toute liaison osidique.
- B. La β -galactosidase est une hydrolase pouvant catalyser l'hydrolyse de différents β -D-galactosides en monosaccharides.
- C. Les paramètres cinétiques de la β -galactosidase ne peuvent être étudiés qu'en utilisant exclusivement son substrat naturel : le lactose.
- D. Le maltose est un inhibiteur compétitif de la β -galactosidase.
- E. L'hydrolyse du lactose catalysée par la β -galactosidase génère du 2-nitrophénol.

Q7. Le protocole expérimental de l'étude cinétique de l'hydrolyse du 2-nitrophényl β -D-galactopyranoside catalysée par la β -galactosidase d'*Escherichia coli* mentionne l'ajout de carbonate de sodium dans tous les prélèvements du milieu réactionnel avant analyse. Sélectionner parmi les propositions ci-dessous, celle(s) justifiant son utilisation ?

- A. L'ajout de carbonate de sodium dans le milieu réactionnel entraîne une diminution drastique du pH du milieu réactionnel.
- B. L'ajout de carbonate de sodium dans le milieu réactionnel induit une augmentation du pH susceptible de déprotonner certains résidus aminés constitutifs de l'enzyme conduisant alors à sa perte de conformation tridimensionnelle active.
- C. L'ajout de carbonate de sodium dans le milieu réactionnel permet d'améliorer la solubilité du 2-nitrophényl β -D-galactopyranoside dans le tampon phosphate.
- D. L'enzyme étudiée conserve sa conformation tridimensionnelle active en présence de carbonate de sodium.

Q8. Quelle est la définition de l'activité spécifique (AS) ?

- A. Quantité de matière (μmol) de substrat transformé ou de produit apparu par unité de temps (min^{-1}), dans des conditions données de pH et de température, pour une réaction donnée.
- B. Quantité de matière (μmol) de substrat transformé ou de produit apparu par unité de temps (min^{-1}) et par mole d'enzyme.
- C. Quantité de matière (μmol) de substrat transformé ou de produit apparu par unité de temps (min^{-1}) ramenée à 1 mg d'enzyme (mg^{-1}), dans des conditions données de pH et de température, pour une réaction donnée.
- D. Activité enzymatique dans des conditions spécifiques de pH et température.

Q9. La purification d'une enzyme est réalisée à partir d'un broyage homogénéisé (homogénat, fraction 1) et inclut 2 étapes (précipitation au sulfate d'ammonium, fraction 2 et chromatographie d'affinité, fraction 3). Chacune des trois fractions a été caractérisée par son activité enzymatique et sa teneur en protéines. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1. Suivi des différents stades de purification et caractérisation des fractions résultantes.

Etapes de purification	Activité enzymatique ($\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$)	Teneur en protéines (g)
Homogénat (fraction 1)	1 500	0,030
Précipitation au sulfate d'ammonium (fraction 2)	1200	0,012
Chromatographie d'affinité (fraction 3)	1000	0,002

Donnée : l'activité enzymatique, mesurée à pH 7,8 et à 25 °C, correspond à la conversion d'une micromole de substrat par minute.

Calculer l'activité spécifique (AS) de la fraction 3. Sélectionner parmi les propositions ci-dessous le(s) résultat(s) obtenu(s).

- A. 2000 $\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$
- B. 250 $\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$
- C. 1000 $\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$
- D. 500 $\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$
- E. 5000 $\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$
- F. 1,5 $\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$
- G. 550 $\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$
- H. 1200 $\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$

Q10. A quoi correspond le coefficient ou facteur de purification, appelé aussi enrichissement dans cette stratégie de purification en 3 étapes ?

- A. A la pureté maximale.
- B. A la pureté minimale.
- C. Au rapport entre la teneur en protéine de la fraction 3 et celle de la fraction 1.
- D. Au rapport entre l'AS de la fraction 3 et celle de la fraction 1.
- E. Au rapport entre l'activité enzymatique de la fraction 3 et celle de la fraction 1.

Q11. Calculer ce facteur de purification. Sélectionner parmi les propositions ci-dessous le(s) résultat(s) obtenu(s).

- A. 15
- B. 10
- C. 50
- D. 100
- E. 150
- F. 250
- G. 0,1
- H. 500

Q12. Parmi les définitions ci-dessous de V_M , laquelle(s) est(sont) juste(s) ?

- A. V_M représente la vitesse moyenne de la réaction.
- B. V_M représente la vitesse initiale maximale théorique de la réaction atteinte lorsque toutes les molécules d'enzyme sont saturées par les molécules de substrat.
- C. V_M représente le double de la vitesse initiale atteinte pour une concentration initiale en substrat de l'ordre du K_M .
- D. V_M représente la concentration en substrat pour laquelle la vitesse est maximale.
- E. V_M représente le volume total du milieu réactionnel.

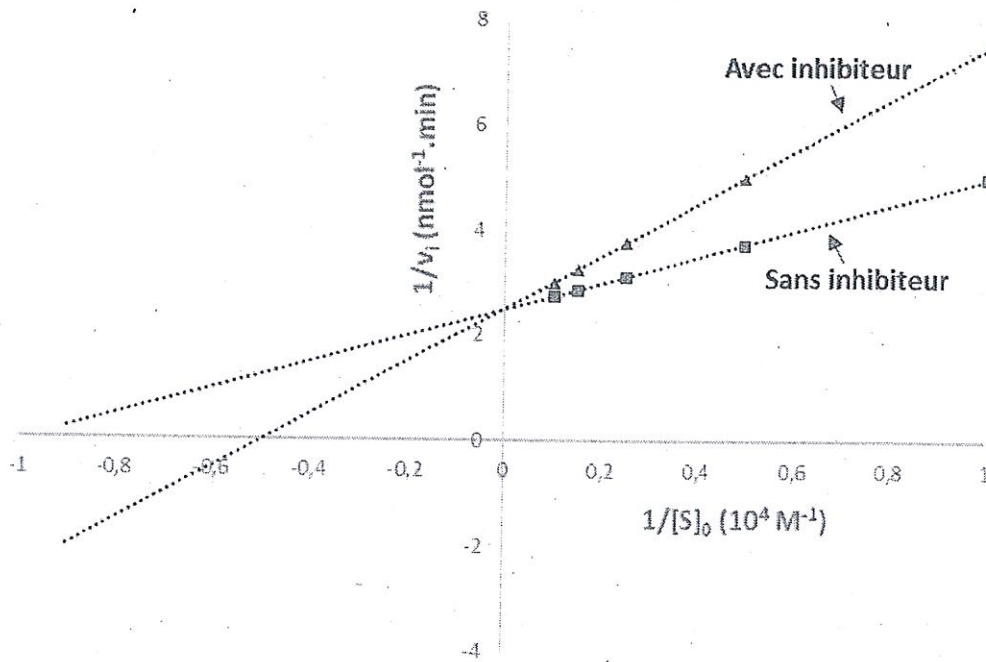
Q13. Parmi les équations* ci-dessous, sélectionner celle(s) traduisant la linéarisation de l'équation de Michaelis-Menten selon Lineweaver et Burck.

- A. $1/v_i = (V_M/K_M) \times 1/[S]_0 + 1/K_M$
- B. $1/v_i = (K_M/V_M) \times 1/[S]_0 + 1/V_M$
- C. $1/[S]_0 = (V_M/K_M) \times 1/v_i + 1/V_M$
- D. $1/v_i = (K_M/[S]_0) \times 1/[S]_0 + 1/V_M$
- E. $1/[S]_0 = (K_M/V_M) \times 1/v_i + 1/V_M$

*Précision

v_i : vitesse initiale de la réaction enzymatique pour une concentration initiale en substrat $[S]_0$.

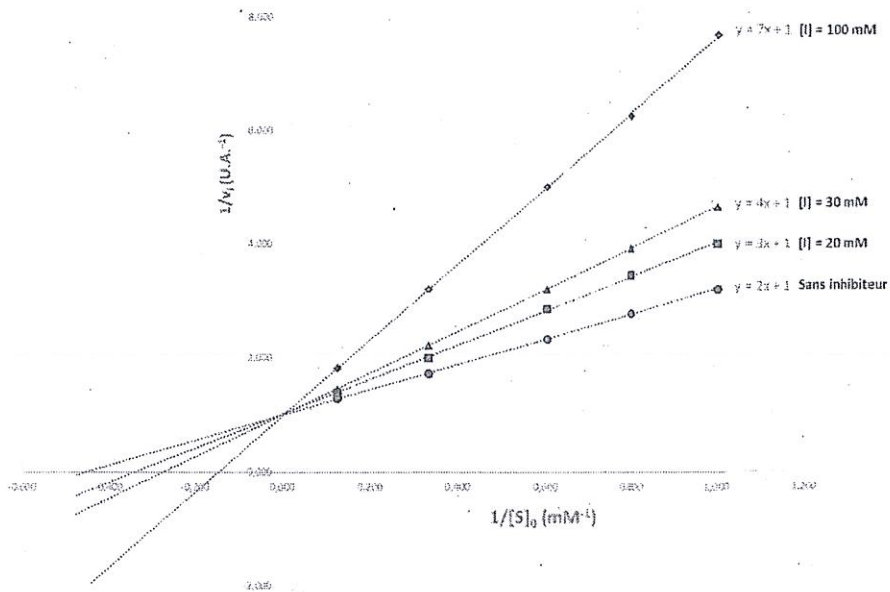
Q14. L'effet d'un inhibiteur A sur les paramètres cinétiques d'une enzyme michaelienne E spécifique d'un substrat S a été étudié et a conduit à la représentation de Lineweaver-Burck présentée ci-dessous.



Quelle(s) information(s) peut-on déduire de ces résultats expérimentaux ?

- A. Le composé A induirait une inhibition non-compétitive vis-à-vis de l'enzyme E.
- B. La présence du composé A dans le milieu réactionnel induirait une diminution de la V_M de cette réaction enzymatique.
- C. Le composé A pourrait se fixer dans le site actif de l'enzyme E.
- D. La V_M de la réaction enzymatique en présence du composé A serait supérieure à 0,25 nmol.min⁻¹
- E. L'affinité de l'enzyme E vis-à-vis du substrat S en présence du composé A serait améliorée.
- F. Le composé A serait un activateur de l'enzyme E.

Q15. L'effet d'un inhibiteur I sur les paramètres cinétiques d'une enzyme michaelienne E spécifique d'un substrat S a été étudié et a conduit à la représentation de Lineweaver-Burck présentée ci-dessous.



Calculer la V_M apparente de la réaction enzymatique en présence d'une concentration en inhibiteur I de 30 mM. Sélectionner parmi les propositions ci-dessous le(s) résultat(s) obtenu(s).

- A. 0,5 U.A
- B. 0,1 U.A
- C. 1 mM⁻¹
- D. 2 U.A
- E. 3 U.A
- F. 7 U.A
- G. 1 U.A
- H. 100 U.A
- I. 7 mM
- J. 1 U.A⁻¹

Q16. Calculer le rapport K'_M / K_M dans le cas où K'_M reflète l'affinité apparente de l'enzyme pour son substrat S en présence d'une concentration en inhibiteur I de 100 mM. Sélectionner parmi les propositions ci-dessous le(s) résultat(s) obtenu(s).

- A. 1
- B. 1,5 mM
- C. 2
- D. 2,5
- E. 3,5
- F. 4,5 mM

- G. 35
- H. 25
- I. $0,025 \cdot 10^2$
- J. 35 mM

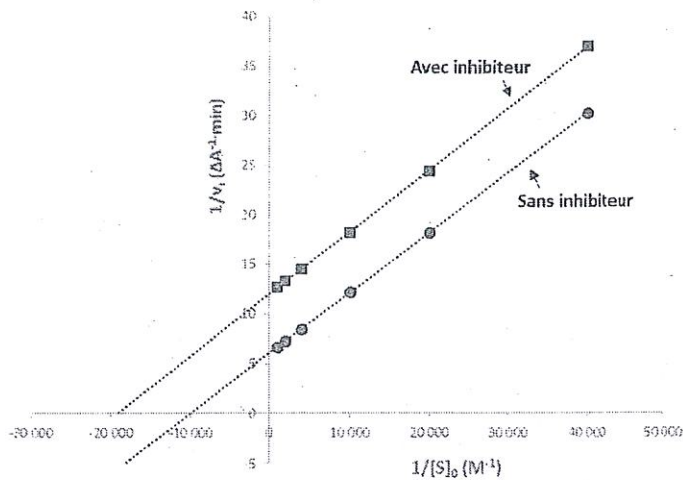
Q17. Calculer le K_i de l'inhibiteur I vis-à-vis de l'enzyme E. Sélectionner parmi les propositions ci-dessous le(s) résultat(s) obtenu(s).

- A. 40
- B. 18 mM
- C. 25 U.A
- D. 4 M
- E. $4 \cdot 10^{-2}$ M
- F. 4,5 mM
- G. 35 mM
- H. $25 \cdot 10^{-3}$ M
- I. 50 mM
- J. $5 \cdot 10^{-1}$ M

Q18. L'étude cinétique de l'hydrolyse d'un substrat S catalysée par une enzyme E a permis de déterminer les paramètres cinétiques suivants : $V_M = 6 \cdot 10^{-3}$ mM.min⁻¹ et $K_M = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M. Sachant que la mise en œuvre de chaque réaction enzymatique pour cette étude a requis l'introduction d'un volume de 2 mL de solution mère d'enzyme pure de concentration égale à 2 mg.L⁻¹ pour un volume réactionnel total de 20 mL et que la masse moléculaire de l'enzyme est de 200 kDa, calculer le k_{cat} de cette enzyme pour cette réaction. Sélectionner parmi les propositions ci-dessous le(s) résultat(s) obtenu(s).

- A. 10 min⁻¹
- B. 600 min⁻¹
- C. 200 s⁻¹
- D. 60 s⁻¹
- E. 100 s⁻¹
- F. 20 s⁻¹
- G. 1000 min⁻¹
- H. 5000 min⁻¹
- I. 50 s⁻¹
- J. 2000 min⁻¹

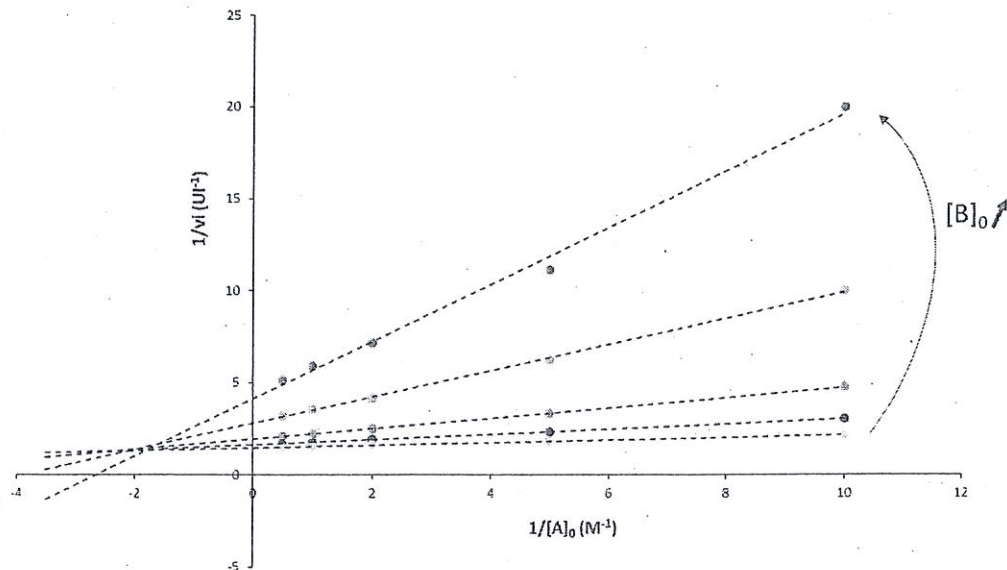
Q19. L'effet d'un inhibiteur X sur les paramètres cinétiques d'une enzyme michaelienne E spécifique d'un substrat S a été étudié et a conduit à la représentation de Lineweaver-Burck présentée ci-dessous.



Quelle(s) information(s) peut-on déduire de ces résultats expérimentaux ?

- A. Le composé X induirait une inhibition non-compétitive vis-à-vis de l'enzyme E.
- B. Le composé X induirait une inhibition incompétitive vis-à-vis de l'enzyme E.
- C. Le composé X induirait une inhibition anticompétitive vis-à-vis de l'enzyme E.
- D. Le composé X induirait une inhibition non-compétitive vis-à-vis de l'enzyme E.
- E. La présence du composé X dans le milieu réactionnel induirait une augmentation de la V_M de cette réaction enzymatique.
- F. Le composé X présenterait une forte homologie structurale avec le substrat S.
- G. La vitesse initiale maximale de la réaction enzymatique en présence du composé X serait supérieure à $0,10 \Delta A \cdot \text{min}^{-1}$.
- H. La vitesse initiale maximale de la réaction enzymatique en absence du composé X serait supérieure à $0,10 \Delta A \cdot \text{min}^{-1}$.
- I. L'affinité de l'enzyme E vis-à-vis du substrat S en présence du composé X serait améliorée.
- J. Le composé X entraînerait une dénaturation irréversible de l'enzyme E.

Q20. On se propose d'étudier le mécanisme d'une réaction enzymatique à deux substrats A et B. Cette étude cinétique a conduit à la représentation (graphe primaire) de Lineweaver-Burck présentée ci-dessous.



Sélectionner le(les) type(s) de mécanisme(s) enzymatique(s) que l'on peut déduire de cette représentation ?

- A. Mécanisme bi-bi aléatoire à sites de fixation indépendants.
- B. Mécanisme bi-bi aléatoire à sites de fixation dépendants.
- C. Mécanisme bi-bi ordonné.
- D. Mécanisme bi-bi ping pong.
- E. Mécanisme impliquant la formation d'un acylenzyme.
- F. Mécanisme impliquant la formation d'un complexe ternaire enzyme-substrats.



LICENCE L2 Mention Chimie

Examen « Synthèses Inorganiques et Minérales » (Durée 2 heures)

Jeudi 5 mai 2022 9h00 – 11h00

*Les documents sont interdits
Calculatrices à « mémoires vides » autorisées*

A) Questions de cours

- I. Expliquer en quelques lignes le murissement d'Ostwald
- II. Comment varie la taille des particules avec la concentration des précurseurs lors d'une synthèse par précipitation dans l'eau ? Expliquer en quelques lignes.
- III. Lors de vos travaux pratiques au laboratoire vous avez préparé le composé CuFe_2O_4 par co-précipitation et par voie céramique.
 - III.1. Donner l'inconvénient principale de la voie co-précipitation.
 - III.2 Expliquez comment peut-on remédier à cet inconvénient.
- IV. Ce composé peut être aussi synthétisé par voie sol-gel en utilisant $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, l'acide citrique et une goutte d'ammoniaque comme précurseurs.
 - IV.1. Donner le principe général d'une réaction sol-gel.
 - IV.2. Expliquer via des réactions le mécanisme de formation du gel lors de la 1^{ère} étape en solution.
 - IV.3. Indiquer le rôle de chaque précurseur. Expliquer le cas de l'acide citrique
 - IV.4. Donner l'avantage principale de cette voie par rapport à la voie céramique.

B) Synthèse de NiFe_2O_4 par différentes voies

Le spinelle ferrite NiFe_2O_4 présente des propriétés magnétiques intéressantes et une bonne résistivité électrique.

II.1. Synthèse par voie céramique

- II.1.a) Calculer les masses de NiO et de Fe_2O_3 nécessaires pour synthétiser un gramme (1 g) de NiFe_2O_4 par voie céramique. Donner les degrés d'oxydation des cations métalliques dans les précurseurs et dans le produit final.
- II.1.b) Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons préparés à différentes températures sont rapportés sur la figure 1 (a, b, c et d). Commenter les diffractogrammes obtenus.
- II.1.c) Etablir le protocole de synthèse.
- II.1.d) Quels sont les avantages et les inconvénients de cette méthode ?

II.2 – Synthèse de NiFe_2O_4 par voie humide

Dans la littérature la synthèse du même composé par voie humide est décrite comme suit : 20 mL d'une solution de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) à 0,4 mol/L et 20 mL d'une solution de nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à 0,2 mol/L sont préparées puis mélangées sous agitation magnétique pendant 1h à une température de 80 °C. Différentes quantités de PEG (polyéthylène glycol,

tensioactif) ont été ajoutées dans le mélange. Ensuite, 5 mL d'ammoniaque ont été rajoutées pour ajuster le pH à 11. L'apparition des particules noires a été observé suite au changement du pH. Après une centrifugation, la poudre formée a été lavée et séchée sous air dans l'étuve à 100°C pendant 4h. Enfin la poudre récupérée est calcinée à 300 °C pendant 10h.

II.2.a) Quel est le nom et le principe de la méthode de synthèse utilisée ? Quel est le rôle de l'ammoniaque dans ce protocole ?

II.2.b) Justifier les quantités de réactifs utilisées.

II.2.c) Calculer la masse théorique de NiFe₂O₄ obtenue.

II.2.d) Deux échantillons préparés en utilisant 0,2 g ou 0,4 g de PEG ont été caractérisés par microscope électronique à balayage. Les clichés obtenus sont présentés dans la figure 1 (e et f). Commenter les résultats obtenus.

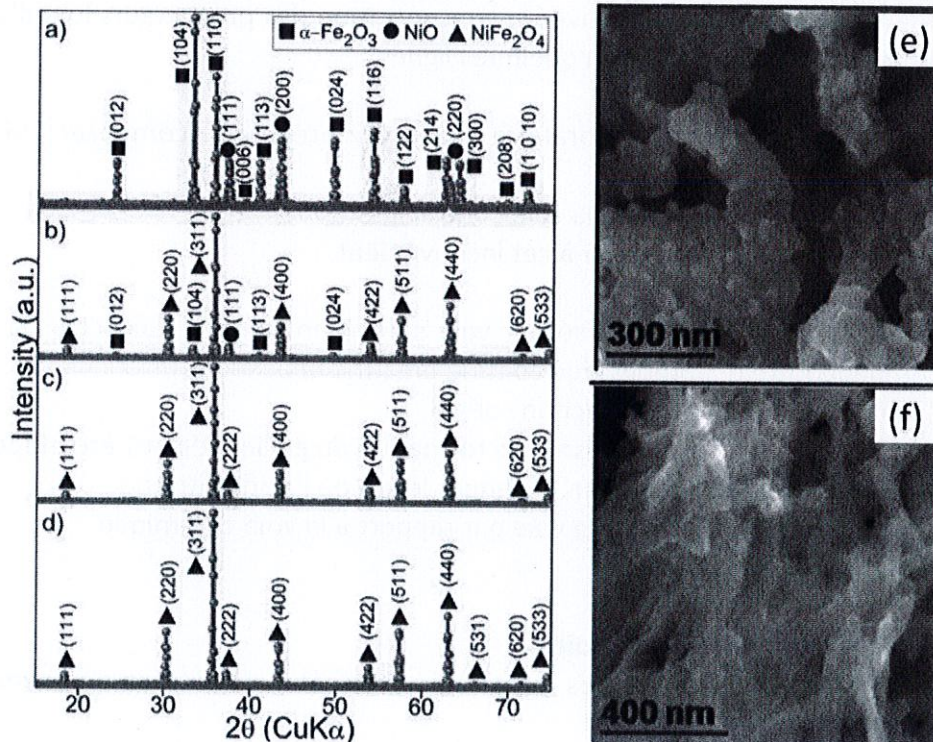


Figure 1 : Diffractogrammes des échantillons préparés : (a) sans calcination, (b) calciné à 1000 °C, (c) calciné à 1100°C et (d) calciné à 1200°C ; les clichés obtenus par Microscopie Electronique à Balayage des échantillons préparés avec 0,2 g de PEG (e) et avec 0,4 g de PEG (f)

Données : Masse molaire

M(H) = 1 g/mol M(N) = 14 g/mol M(O) = 16 g/mol M(Fe) = 56 g/mol
M(Ni) = 59 g/mol

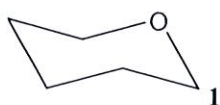
Examen du Module Chimie des Glucides Développement Durable

Durée : 1h30. Aucun document autorisé

I/ a- Donner les représentations de Haworth furanose pour les sucres suivants :

α -D-galactose et le β -L-sorbose

b- Représenter la forme chaise ⁴C₁ pour les pyranoses des sucres suivants :



Pyranose : α -L-arabinose et β -D-psicose

- Ecrire le conformère ¹C₄ du β -D-psicose, préciser quel est le conformère le plus stable.

II/ L'analyse d'une solution aqueuse de D-fructose à 30°C révèle la présence de 5 formes :

α -fructopyranose (2,5%), β -fructopyranose (65%), α -fructofuranose (6,5%), β -fructofuranose(25%) et linéaire (0,8%).

a- Représenter les formes pyranoses en Haworth

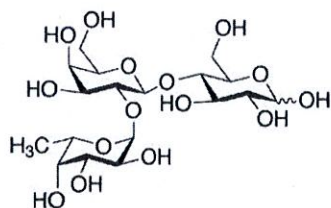
b- Quelle réaction est mise en jeu lors de la cyclisation ?

c- Ecrire le mécanisme de la formation de l'isomère β -D-fructofuranose à partir de la forme linéaire.

d- Quelle est la relation de stéréochimie entre les composés α et β -fructopyranoses ?

III/ a- Représenter en forme chaise ⁴C₁ le disaccharide mélibiose de nomenclature : α -D-galp (1→6) D-Glcp (p : pyranose)

b- Donner la nomenclature du 2'-fucosyllactose :



c- Ces di- et trisaccharides sont-ils réducteurs, si oui par quel test peut-on le mettre en évidence ?

IV/ Donner les définitions de :

a- Ose (donner un exemple)

b- oside (donner un exemple)

c- épimère (donner un exemple)

d- mutatotation

e- Ecrire en Fischer les acides D-altronique, D-altrorique et D-altruronique

V/ Les protéoglycanes sont des macromolécules hydrophiles qui se composent d'une protéine porteuse sur laquelle sont fixées des chaînes de glycosaminoglycanes *via* une zone de liaison tétrasaccharidique, cette dernière est composée de trois sucres différents : le D-xylose (une unité), le D-galactose (deux unités) et l'acide-D-glucuronique (une unité). Afin de déterminer la structure du tétrasaccharide (resynthétisé), une méthylation des hydroxyles est réalisée puis le tétrasaccharide méthylié est hydrolysé et les monosaccharides produits sont purifiés et isolés. On obtient alors :

Une unité acide 2,3,4-tri-*O*-méthyl- β -D-glucopyranuronique, deux unités de 2,4,6-tri-*O*-méthyl- β -D-galactopyranose et du 1,2,3-tri-*O*-méthyl- β -D xylopyranose.

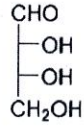
A partir de ces données, reconstituez la structure du tétrasaccharide en justifiant votre démarche. Donner sa nomenclature abrégée.

VI/ Quelles sont les principales sources de sucres, en citer 3. Pourquoi cette famille de composés organiques est-elle si importante ? Vous développerez en une dizaine de lignes en donnant 3 exemples d'application.

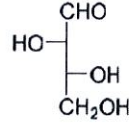
Série des Aldoses



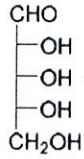
D-Glycéraldéhyde



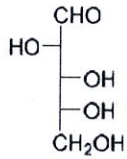
D-Erythrose



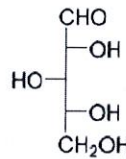
D-Thréose



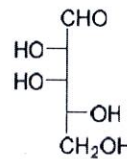
D-Ribose



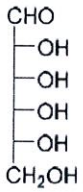
D-Arabinose



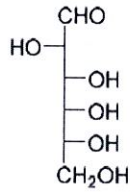
D-Xylose



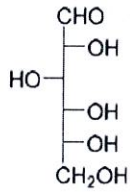
D-Lyxose



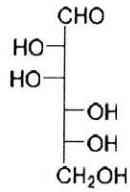
D-Allose



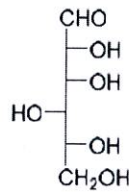
D-Altrose



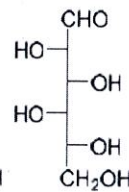
D-Glucose



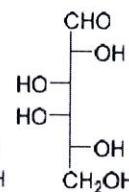
D-Mannose



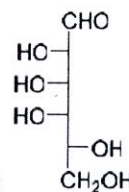
D-Gulose



D-Idose

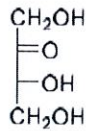


D-Galactose

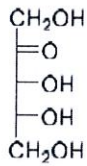


D-Talose

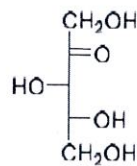
Série des cétooses



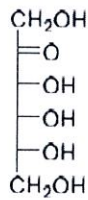
D-Erythrulose



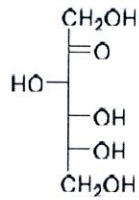
D-Ribulose



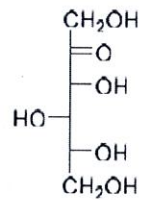
D-Xylulose



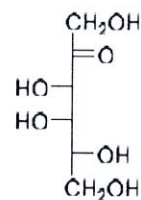
D-Psicose



D-Fructose



D-Sorbose



D-Tagatose