

UE 1 : CORRECTION

Chimie

ATOMISTIQUE

	s^1																												p^6					
1	1 H Hydrogène																		2 He Hélium															
2	3 Li Lithium	4 Be Béryllium																	5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène	9 F Fluor	10 Ne Néon										
3	11 Na Sodium	12 Mg Magnésium											13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre	17 Cl Chlore	18 Ar Argon																
4	19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton																
5	37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Etain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon																
6	55 Cs Césium	56 Ba Baryum	57-71 La-Lu Lanthane-Lutétium	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantale	74 W Tungstène	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platine	79 Au Or	80 Hg Mercure	81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astate	86 Rn Radon																
7	87 Fr Francium	88 Ra Radium	89-103 Ac-Lw Actinium-Laurencium																															

La classification écrite ici présente plusieurs indications : les métaux (voir Ex1) et les orbitales. En ce qui concerne les orbitales, pour connaître le remplissage d'un atome précis, vous aurez une forme XY avec X est le chiffre de gauche et Y la lettre du dessus (ex : $Ra = 7s^2$) ; mais pour les éléments du bloc d, il ne faut pas oublier de soustraire 1 au numéro de ligne (ex : $Tc = 4d^5$). Il ne faut cependant pas oublier tout les électrons précédant le dernier. **Attention, l'Hélium (He) est s^2 .**

Attention, pour les exceptions : états excités, colonne du chrome et du cuivre (toute la colonne de ces éléments suit cette règle)

QCM 1 : ABC

Les alcalins (1^{ère} colonne), alcalino-terreux (2^{ème} colonne), gaz rares (dernière colonne), halogènes (avant dernière colonne),...sont à connaître.

En ce qui concerne les métaux, tout les éléments à gauche de la ligne noire sont des métaux (K, Ca, Mg, Li, Radium,...) **SAUF L'HYDROGENE** (donc si vous on dit « tous les atomes de gauche sont des métaux », c'est faux)

Pour le cas du cuivre, il s'agit d'une exception puisqu'il est $4s^1 3d^{10}$ par soucis de stabilité. Il faut connaître les exceptions.

Pour la question E, l'orbitale s a une géométrie sphérique alors que l'orbitale p a une forme de lobe.

QCM 2 : DE

- A) Faux : deuxième case non remplie totalement → règle de Hund enfreinte
- B) Faux : Case 1, principe de Pauli (Pauli=spin) enfreint + règle de Hund enfreinte (case3,4,5)
- C) Faux : encore du Hund
- D) Vrai (pourquoi seulement la dernière des 3 cases aurait la possibilité d'avoir un électron célibataire ? Elles sont de même niveau d'énergie)
- E) Faux (Hund)
- F) Vrai (et oui, ça peut être vers le haut comme vers le bas quand ils sont célibataires)

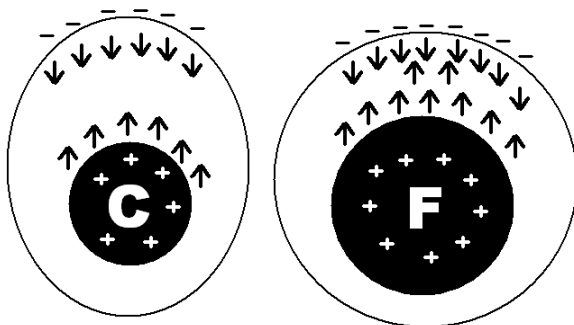
QCM 3 : AD

A) Vrai. Rappel, la période, c'est la ligne.
Pour ceux qui se disent : « je n'ai pas compris, pourquoi le rayon diminue, alors qu'on rajoute des électrons, ce qui devrait logiquement faire augmenter le rayon ? »

Réponse : imaginez l'atome de carbone et celui de fluor :

Carbone : $6e^- + 6p^+$ (+ neutrons)

Fluor : $9e^- + 9p^+$ (+ neutrons)



Dans l'atome de Fluor, il y a beaucoup plus de proton, donc ils exercent une force (plus puissante que pour C) sur les électrons. Comme la force est plus élevée, les électrons se « rapprochent » et donc le rayon est plus petit.

Cependant, dans le cas d'un ion, ce sont les électrons qui varient, et le nombre de proton reste constant. Donc, le rayon sera plus élevé par rapport à l'atome d'origine dans le cas d'un anion (électron en plus) et plus faible dans le cas d'un cation.

B) Faux, c'est le Fluor, le Césium est le moins électronégatif.

C) Faux, 2 électronégativités très différentes

D) Vrai, H^+ ne possède pas d'électron, c'est donc SO_4^{2-} qui fournit les 2 électrons de la liaison.

E) Faux, c'est la liaison σ . La liaison Π est rigide.

QCM 4 : CDE

- A) Faux, il est hybridé sp, il est donc linéaire : **O=C=O**
- B) Faux, il est linéaire : **H-C≡N**
- C) Vrai
- D) Vrai. Remarque : octaèdre=bipyramide à base carrée
- E) Vrai

CINETIQUE

Remarque générale sur la cinétique : parties des fois dure à saisir, mais qui une fois que les formules sont apprises est simple (et donc rentable). Il faut absolument connaître par cœur (soit pour gain de temps, soit parce que sans elle, on ne peut rien faire) les formules en gras.

FICHE : Cours et techniques:

Ordres :

- Ordre 0 ; cas 1 en dessous

C'est une réaction où la concentration des réactifs n'a pas d'impact sur la vitesse de la réaction : **$V = k$** (on remarque l'absence de [A] dans la formule).

Remarque : k aura les mêmes unités que la vitesse de réaction, soit des **$mol.s^{-1}$**

Donc, dans le cas d'une expérience où l'on multipliera la concentration par 2, la vitesse restera la même.

- Ordre 1 ; cas 2 en dessous

$V = k [A]$ (donc k s'exprime en **s^{-1}**), et **$\ln([A]_0/[A])=kt$** .

Pas besoin d'apprendre la linéarisation, ça prend 5 secondes à faire, il faut juste savoir que $\ln(a/b)=\ln(a)-\ln(b)$:

$$\ln([A]_0/[A])=k.t \rightarrow \ln[A]_0 - \ln [A] = k.t \rightarrow \ln [A] = \ln [A]_0 - k.t$$

Pour la demi-vie:

On utilise $\ln([A]_0/[A])=kt$: c'est simple, à $t_{1/2}$, on a $[A]=[A]_0/2$. Donc ; **$\ln (2)=k t_{1/2}$** .

- Ordre 2 (ou ordre 1 pour 2 réactifs) ; cas 3 en dessous

$V = k [A]^2$, (donc k s'exprime en $s^{-1} \cdot mol^{-1}$), et $1/[A] - 1/[A]_0 = kt$ (la linéarisation est encore plus simple qu'avant)

Pour la demi-vie :

On utilise $1/[A] - 1/[A]_0 = k.t$; à $t_{1/2}$ on $[A] = [A]_0/2$. Donc $2/[A]_0 - 1/[A]_0 = k.t_{1/2}$, ce qui donne $t_{1/2} = 1/k[A]_0$

- Dégénérescence d'ordre

Si on vous dit « large excès » d'un réactif, pensez à la dégénérescence d'ordre.

Prenons un cas (je traite le plus complexe que vous pourriez avoir) : $A+B+C \rightarrow D$

Donc ordre 3 apparemment (hors programme), mais si on dit que $[B] \gg [A]$; on prend en compte $A+C$ (**attention piège, c'est le réactif en excès qu'on retire**). On arrive dans ce cas à un ordre 1 pour 2 réactifs, donc à un cas d'ordre global de 2.

Traitement des cas en pratique :

Soit $wW + xX \rightleftharpoons yY + zZ$

Réactifs :

Cas 1 : Si quand on multiplie par 2 la concentration de X et que la vitesse est inchangée, on a : $[X]^0$ (il n'apparaîtra pas dans la formule puisqu'il est égal à 1).

Cas 2 : Si quand on multiplie par 2 la concentration de X et que la vitesse est doublée, on a : $[X]^1$

Cas 3 : Si quand on multiplie par 2 la concentration de X et que la vitesse est quadruplée, on a $[X]^2$

(On monte extrêmement rarement à plus de la puissance 2)

Cas 4 : Si quand on multiplie par 4 la concentration de X et que la vitesse est doublée, on a $[X]^{0,5}$.

Produits :

Cas 1' : Si quand on multiplie par 2 la concentration de Y et que la vitesse est inchangée, on a : $[Y]^0$

Cas 2' : Si quand on multiplie par 2 la concentration de Y et que la vitesse est divisée par 2, on a : $[Y]^{-1}$

Cas 3' : Si quand on multiplie par 2 la concentration de Y et que la vitesse est divisée par 4, on a : $[Y]^{-2}$

Cas 4' : Si quand on multiplie par 4 la concentration de Y et que la vitesse est divisée par 2, on a $[Y]^{-0,5}$.

Traitement de la constante d'Arrhenius :

La formule est : $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$

Il faut savoir quel sont les facteurs influençant la constante de vitesse.

La linéarisation est : $\ln(k) = \ln(A) - (E_a/RT)$. Il faut savoir que sur un graphique, on peut vous demander la pente de la droite. La droite est avec la température T^{-1} (ou $1/T$) en abscisse.

Or vous savez que dans la forme $ax+b=c$, la pente, c'est a : c'est une constante qui multiplie la variable (x). Si on fait une analogie avec la formule linéarisée de la constante d'Arrhenius, on voit que la pente est $-E_a/R$.

Les temps de demi-réaction :

Notion très facile à appréhender et très rentable si on la maîtrise.

A $t_{1/2}$, on a $[A]_0/2 = 50\%$ de la réaction c'est produite.

A $2t_{1/2}$, on a $[A]_0/4 = 25\%$

Ex : $t_{1/2} = 2$ minutes et $[A]_0 = 1000$ mmoles

Au bout de 2 min, on a $[A] = 500$ mmoles

Au bout de 4 min, on a $[A] = 250$ mmoles

Au bout de 6 min, on a $[A] = 125$ mmoles

ATTENTION :

1) C'est une grosse erreur de dire que la réaction se finit en 4 minutes ($2t_{1/2}$).

2) C'est une erreur débile, mais qui arrive souvent en examen (stress, fatigue,...) de répondre « 8 minutes » quand on demande « combien de temps met-on pour arriver à 87,5% de la réaction ? »

$t = 0 : 1000 \rightarrow t = 2 \text{ min} : 500 \rightarrow t = 4 \text{ min} : 250 \rightarrow t = \underline{6} \text{ min} : 125$

(Évitez de passer de 4 à 8 directement).

Bilan de matière

Pensez à faire attention à ce que dans l'énoncé on ne vous parle pas d'un pourcentage ou proportion de dissociation ou dissolution.

Par exemple : 0,1 mol d'un cristal ionique qui ne se dissoudrait qu'à 80%, ce qui équivaut à une quantité initiale de 0,08 mol.

Cependant, en règle générale, on vous parle de matière qui est entièrement soluble dans l'eau, ce qui équivaut à dire que la quantité de matière « solide » (ex : cristal, poudre,...) est égale à la quantité de matière présente dans la phase liquide (le plus souvent, on vous dira par exemple « l'hydroxyde de potassium s'ionise complètement dans l'eau »).

Stabilité :

Il y en a 2 type ; la stabilité thermodynamique et la stabilité cinétique.

Dans le cours, le cas de la métastabilité est cité, il s'agit d'une réaction stable cinétiquement mais pas d'un point de vue thermodynamique ; par exemple, si on a une réaction $A \rightarrow B$ qui se réalise en 1 millions d'années, on peut dire qu'elle est stable (cinétiquement), mais pas en ce qui concerne l'énergie de la réaction car avec un catalyseur (chimique, enzymatique, ou même simplement en

augmentant la température) la réaction peut se produire en un temps moindre par rapport au temps initial.

Constantes d'équilibre :

Dans la réaction $A \rightleftharpoons B$, on a 2 constantes de vitesses : k_a (a pour aller : $A \rightarrow B$) et k_r (r pour retour : $B \rightarrow A$).

La constante d'équilibre K dépend de ces 2 constantes de vitesses : $K = k_a/k_r$ (c'est aussi le rapport **[produits]^{c_s} / [réactifs]^{c_s}** avec « **c.s** » qui représente les coeff. stœchiométriques ; à ne pas oublier!).

La formule sur la constante d'équilibre est une source inépuisable de QCM de cours ou calculatoires. Ainsi, il faut connaître plusieurs petits pièges :

- 1) K est propre à une réaction, elle est donc invariable, même en présence d'un catalyseur (qui accélère mais ne change pas les quantités). Le catalyseur augmente k_a , mais aussi k_r de la même façon, on arrive donc plus vite à l'état d'équilibre.
- 2) Le rapport k_a/k_r est une constante (car c'est égal à K)
- 3) $K=0 \rightarrow$ réaction impossible
- 4) K très grand \rightarrow réaction totale
- 5) K n'est **jamais** négatif

Thermochimie :

Une réaction ne se produit que si elle est thermodynamiquement favorisée ($\Delta G < 0$ = exergonique). La variation d'énergie ($\Delta G > 0$ = endergonique) dépend de plusieurs facteurs, qu'on retrouve dans la formule suivante : $\ln(K) = -\Delta G^\circ / RT$

Une formule est aussi obligatoire à connaître : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ avec ΔH qui représente l'enthalpie, T la température et ΔS l'entropie.

En ce qui concerne l'enthalpie, c'est l'énergie dégagée ou accumulée par la réaction du fait de rupture ou de création de liaison. Quand la réaction libère de l'énergie, on parle de réaction **exothermique** : $\Delta H < 0$ (libération de chaleur souvent). Quand la réaction nécessite de l'énergie, on parle de réaction **endothermique** : $\Delta H > 0$ (absorption de chaleur souvent). Comme une réaction endothermique a besoin d'énergie extérieure, on imagine bien qu'elle est défavorable.

Pour le cas de l'entropie, soit la réaction provoque un gain d'ordre ($\Delta S < 0$), soit une diminution de l'ordre ($\Delta S > 0$). Il faut savoir que **l'univers tend naturellement vers le désordre**, et donc qu'une réaction avec une diminution de l'ordre est favorable.

Pour avoir une bonne idée des combinaisons enthalpie/entropie je vous conseille de connaître le tableau à la fin du cours de thermochimie.

Petite astuce : si vous confondez enthalpie et entropie : enthalpie=chaleur, entropie=ordre.

Corrigé des QCM :

QCM 5 : D

La difficulté majeure réside dans l'ordre de A. Pour des explications, allez voir plus bas dans « *traitement des cas en pratique* ».

QCM 6 : AD

C faux car il manque le «-»

D vrai : on résout ce genre d'item avec les formules de linéarisation. $f(t)=1/[A] \rightarrow f(t)=kt+1/[A]_0$. On a donc une formule du type $ax+b$, ce qui implique que la courbe $f(t)$ est une droite

QCM 7 : B

A) En présence d'un catalyseur, les 2 constantes sont augmentées.

B) Comme la réaction est endothermique (défavorable) et qu'apparemment elle se déroule quand même, c'est qu'elle est entropiquement favorisée (voir tableau de fin de cours de thermo)

C) Il manque juste une petite chose : la température. Si jamais elle était donnée, suivez les 2 formules marquées en gras partie cours.

D) Dans ce cas, pas forcément car si la réaction est exothermique (favorisée), l'entropie peut favoriser ou non la réaction (si elle favorise c'est très bien, mais même si elle est défavorable on ne peut pas conclure car l'enthalpie peut être « plus élevée » et donc on aura une réaction favorable).

E) Pas forcément, du fait de la métastabilité (voir cours ci-dessous).

TRANFERT DE PROTONS

FICHE : Cours et techniques:

Tout d'abord, un petit détail cinétique ; il faut savoir que les réactions de transfert de protons sont toujours rapides, contrairement aux réactions d'oxydoréductions qui sont elles variables (rapide ou très lentes...).

Il y a quelques formules à connaître par cœur ;

Calculs de constantes :

$$K_w = K_A \times K_B = [H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$$

$$K_A = [H_3O^+] \times [A^-] / [AH]$$

$$K_B = [AH] \times [OH^-] / [A^-]$$

Quand on a une réaction du type $AH_1 + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + AH_2$

$$K=K_{A1}/K_{A2}$$

- Remarque : Pour une réaction $AH+H_2O \rightleftharpoons A^-+H_3O^+$, $K=K_A$ (ne cherchez pas de constante de réaction...)

pH :

Soit C la concentration de la base/acide.

Acide fort : $pH=-\log(C)$

Base forte : $pH=14+\log(C)$

Acide faible : $pH= (pK_A - \log(C))/2$

Base faible : $pH=7+ (pK_A+\log(C))/2$

Acide faible associé à sa base conjugué : $pH=pK_A+\log ([base]/ [acide])$

Acide faible avec une base faible (qui n'est pas sa base conjugué) : pour ce cas, on ne peut vous donner qu'un cas ; celui d'une addition stœchiométrique : $pH= (pK_{A1}+pK_{A2})/2$

- Remarque : Cl^- , Br^- , I^- , ...ne réagissent pas avec l'eau car ce sont des bases conjuguées des acides forts (en l'occurrence de HCl, HBr, HI).

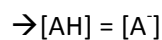
Tampon :

On appelle « tampon » un mélange d'un acide faible et de sa base conjugué.

En gros, on insère AH et A^- dans la même solution.

Quel est l'intérêt d'un tampon ? : Il permet d'éviter que le pH ne varie trop brusquement lorsque l'on ajoute une autre espèce acido-basique dans la solution. Si vous insérez de la soude dans le tampon (AH/ A^-), le pH augmentera moins vite que si vous mettez de la soude dans de l'eau.

On va regrouper en plusieurs « catégorie » ces tampons :



Dans cette situation, $pH=pK_A$.

En règle générale (ce n'est pas toujours le cas), on vous dira qu'avec un acide faible AH, on ajoute un demi équivalent de OH^- , et donc, ça vous fait $pH=pK_A$.



Dans ce cas, il faut rester vigilant ; il ne faut pas que $[AH]/[A^-]$ dépasse 0,1 ou 10.

Sinon, il y a la formule $pH=pK_A+\log ([base]/ [acide])$

Corrigé des QCMs (les QCMs sont plus gros que la normale afin de traiter un maximum de points)

QCM 8 : ACE

L'acide sulfurique est un acide bi-fonctionnel. Sa forme H_2SO_4 est un acide fort (à connaître), alors que sa forme HSO_4^- est un acide faible. Donc si on vous donne un K_A , c'est que l'acide est faible.

Pour l'état I, $pH_I = -\log(10^{-1}) = 1$. On néglige le 2^{ème} proton face au 1^{er}.

Pour, l'état II, on rajoute un équivalent OH^- . Petit rappel ; quand on parle d'une espèce X de quantité 0,1 mole et qu'on ajoute 1 équivalent de Y, c'est qu'on met la même quantité de Y que de X (soit 0,1 mole). Dans de nombreux exercices, on vous parlera de demi-équivalent (cas traité dans l'exercice suivant) ; soit la moitié de la quantité de X (soit 0,05 mole).

Donc, avec 0,1 mole d' OH^- , on obtient 0,1 mole de HSO_4^- .

$H_2SO_4 + OH^- \rightarrow HSO_4^- + H_2O$ (réaction totale : acide fort + base forte)

0,1 0,1 0,1 /

En II se produit la réaction suivante : $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$ (réaction partielle : acide faible)

Donc $pH_{II} = (pK_a - \log [HSO_4^-])/2 = (2 - \log(0,1))/2 = 1,5$

Calculons la constante d'équilibre K_B de cette réaction :

$K_W = K_A \times K_B$, donc $K_B = K_W/K_A = 10^{-14}/10^{-2} = 10^{-12}$

QCM 9 : BCE

L'acide phosphorique H_3PO_4 est l'acide trifonctionnel par excellence. Vous devez impérativement savoir que même son 1^{er} proton est un acide faible.

$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-}$

$pH_I = (pK_A - \log [H_3PO_4])/2 = (2+1)/2 = 1,5$

Pour la question B, vous êtes effectivement dans le cas d'un tampon.

A ne pas oublier : $0,1 < (\text{acide}/\text{base}) < 10$

En ce qui concerne la réaction II :

	$H_3PO_4 + OH^- \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O$			
Etat initial	0,1	0,05	0	/
Etat final	0,05	0	0,05	/

Donc on a un tampon avec $[H_3PO_4] = [H_2PO_4^-]$. Et là, ça doit être un reflexe : **pH = pK_A !**

Donc pH = 2 (prenez bien le pK_A de la bonne réaction).

Comme on rajoute des quantités égales de base (H_2PO_4^- , je parle de « base » en tant que base conjugué de H_3PO_4 , mais sinon c'est un acide) et d'acide, $[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ toujours, donc $\text{pH} = \text{pK}_A$.

REMARQUE : H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} sont des ampholytes, c'est-à-dire que ce sont à la fois des bases et des acides.

OXYDO-REDUCTION

FICHE : Cours

I. Réaction et couple d'oxydoréduction

a. Oxydant, réducteur, couple

$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ (ici on est dans le cas : Réducteur \rightarrow Oxydant conjugué + ne^-)

Pour faire de façon simple : le réducteur donne des électrons, l'oxydant en capte. L'oxydation d'un réactif correspondra à une réaction au cours de laquelle des électrons lui sont pris (le réactif réagit avec un oxydant). A l'inverse, la réduction d'un réactif correspondra à une réaction au cours de laquelle des électrons lui sont cédés (le réactif réagit avec un réducteur).

Un couple oxydo/red est un ensemble de deux espèces chimiques qui s'obtiennent par oxydation ou réduction.

b. Réaction d'oxydoréduction

Soit le couple 1 : Ox_1/Red_1

Soit le couple 2 : Ox_2/Red_2

L'équation d'oxydoréduction s'écrit sous la forme : $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2 + \text{Red}_1$

II. Equilibrage des équations d'oxydoréduction

a. Méthode

- 1) Ecrire les couples Ox/Red
- 2) Ecrire les demi-équations
 - a) Ajuster les nombres stœchiométriques des éléments autres que H et O
 - b) Ajuster le nombre stœchiométrique de O en ajoutant des H_2O
 - c) Ajuster le nombre stœchiométrique de H en ajoutant des H^+
 - d) On équilibre le nombre de charges avec des électrons e^-
- 3) L'équation des réactions s'obtient en combinant les demi-équations de manière à faire disparaître les e^- de l'équation.

b. Exemple

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$ et I_2 / I^-

Commençons par le premier couple : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$

Il manque un atome de soufre à droite, on ajuste en multipliant par 2 : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$

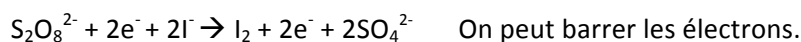
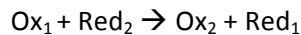
Les oxygènes sont équilibrés, il n'y a pas d'hydrogènes, il faut juste équilibrer les charges, il y'en a 4 à droite et 2 à gauche on en rajoute donc 2 à gauche : $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$

Occupons nous du second couple : I_2 / I^-

Il manque un atome d'iode à droite, on le rajoute en multipliant par 2 : $I_2 \rightarrow 2I^-$

Pas d'oxygène ni d'hydrogène, il faut juste équilibrer les charges et en rajouter deux à gauche : $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$

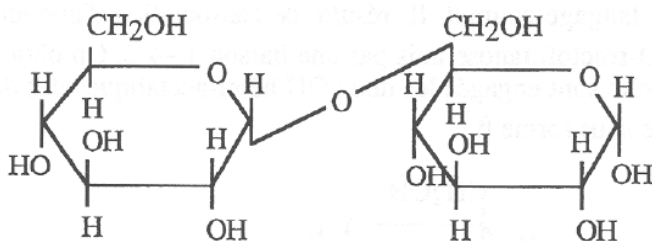
Dans chaque demi équation il y a deux électrons, il n'y a donc pas besoin de multiplier les lignes :



Corrigé des QCMs :

QCM 10 : E

A : Faux. L'isomaltose est un diholoside formé de deux glucoses dont un α -glucose, reliés entre eux par une liaison oside-ose 1-6. Une liaison oside-ose est une liaison qui se fait entre le OH hémiacétalique en α ou β d'une molécule avec un OH alcoolique d'un autre ose. L'ose dont l'OH hémiacétalique est engagé s'appelle le radical osidique.



Isomaltose = α D-glucopyranosido 1-6 D-glucopyranose

B : Faux. Ce composé est du saccharose. C'est le sucre dans le langage courant. Il résulte de l'association de D-glucopyranose et de D-fructofuranose unis par une liaison 1-2. Ici ce n'est donc pas un α -galactose mais un α -glucose. On rappelle qu'on appelle forme α la molécule dont le OH hémiacétalique est situé en dessous du cycle et forme β pour au dessus. Si le glucose est de forme α , le fructose en revanche est de forme β car l'OH hémiacétalique est au dessus. Le saccharose a donc pour nom : α -D-glucopyranosido 1-2 β -D-fructofuranoside.

C : Faux. Ce composé est l'exemple même de la liaison oside-oside puisque les deux OH hémiacétalique sont engagés dans la liaison.

D : Faux. Le fructose, tout comme le glucose et le galactose est un hexose c'est-à-dire qu'il possède 6 carbones. C'est un isomère du glucose mais son carbone de degré 2 est en position 2 (le carbone relié aux deux oxygènes est en position 2), c'est un cétohexose. Il se cyclise sous la forme d'un cycle pentagonal oxygéné : le cycle furanique. On parle par abus de langage de noyau furane alors qu'il s'agit d'un noyau tétrahydrofurane.

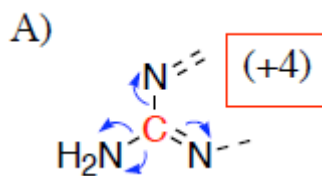
E : Vraie. Tout comme le lactose, le saccharose est un diholoside qui n'est pas hydrolysé dans la lumière intestinale mais dans la bordure en brosse de l'entérocyte qui renferme des disaccharidases spécifiques.

QCM 11 : BD

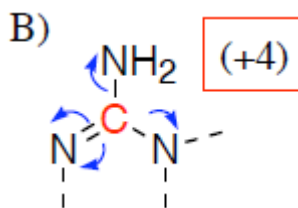
On dessine la structure de Lewis et on transfère fictivement pour chaque liaison :

- la moitié des électrons de la liaison vers l'atome le plus électronégatif dans le cas de liaisons entre deux atomes de nature différentes,
- aucun des électrons de la liaison dans le cas de liaisons entre deux atomes de nature identique.

Le nombre d'oxydation correspond au nombre d'électrons perdus fictivement par l'atome (parfois appelé la charge fictive de l'atome). Si l'atome a gagné des électrons, le nombre d'oxydation correspond au nombre d'électrons acceptés fictivement affecté d'un signe négatif (-).

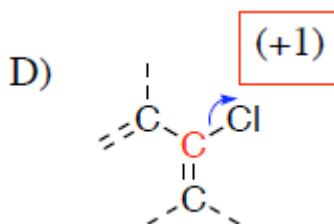


A : Faux. L'atome d'azote est plus électronégatif que l'atome de carbone. Il attire donc fictivement les électrons vers lui. Sur l'image ci contre, il y a une erreur, il devrait y'avoir deux flèches bleues au niveau de la double liaison et une sur la simple.

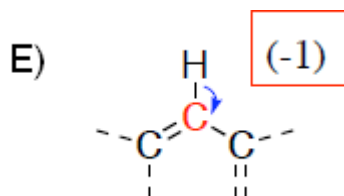


B : Vraie. On a bien 3 atomes d'azotes plus électronégatifs que l'atome de carbone dont un atome d'azote relié au carbone par double liaison, ça fait bien 4 électrons attirés fictivement donc +4 pour le carbone B

C : Faux, la réponse est +2. Les deux atomes d'azote attirent deux électrons et les carbones n'ont aucun effet sur le carbone C. Donc l'atome de carbone C a fictivement perdu 2 électrons.



D : Vraie. L'atome de chlore est plus électronégatif que l'atome de carbone.. Il attire donc fictivement les électrons vers lui. Les carbones n'ont aucun effet sur le carbone.



E : Faux. Il ne faut pas oublier l'atome d'hydrogène qui n'apparaît pas dans la structure. Il est plus électropositif donc donne un électron au carbone.

Biochimie

Corrigé de l'exercice :

Une question très générale sur la physiologie de la chaîne respiratoire mitochondriale.

La **phosphorylation oxydative** est divisée en 2 grands moments :

- 1) Transfert d'électrons depuis les cofacteurs réduits vers l'O₂ et génération d'un gradient de protons de part et d'autre de la membrane interne de la mitochondrie.
- 2) Synthèse d'ATP par le complexe V, qui utilise le gradient de protons.

Les deux questions qui peuvent faire office de fiches, c'est-à-dire qu'elles synthétisent tout ce qu'il faut retenir sur chacun des complexes. Bien noter que les réactions intermédiaires (passage par Fe-S, ...) n'ont pas d'intérêt pour le concours (et de toutes façons, ce serait trop compliqué à retenir).

Concernant le **complexe I** : Le complexe I constitue la voie d'entrée des cofacteurs réduits NADH,H⁺ (issus de la glycolyse et du cycle de Krebs) dans la chaîne respiratoire mitochondriale. L'oxydation du NADH,H⁺ aboutit à la réduction de l'ubiquinone (accepteur d'électrons) et au passage de 4 protons de la matrice vers l'espace intermembranaire.

- Quel cofacteur apporte les électrons ? NADH,H⁺
- Quel cofacteur accepte les électrons ? Coenzyme Q (Ubiquinone)
- Combien de protons sont directement excrétés ? 4

Concernant le **complexe III** : Le complexe III permet le passage des électrons de l'ubiquinone réduit (QH₂) au cytochrome c. Cette réaction est couplée à l'excrétion de 4 protons dans l'espace intermembranaire, ce qui contribue à l'établissement d'un gradient de protons.

- Quel cofacteur apporte les électrons ? Coenzyme Q (Ubiquinone)
- Quel cofacteur accepte les électrons ? Cytochrome c
- Combien de protons sont directement excrétés ? 4

Pour rappel :

- Le complexe II constitue la voie d'entrée des FAD réduits dans la CRM.
- Le complexe IV assure quant à lui le transfert vers l'accepteur final de la voie : l'oxygène (formation d'eau).

Après avoir vu les complexes chargés de la phase de transfert d'électrons, on passe à la seconde partie de la CRM : la synthèse d'ATP.

Concernant l'**ATP synthase** (ou complexe V), quelle(s) est(sont) la(les) réponse(s) exacte(s) ?

A) Le domaine F₀ est constitué d'une partie fixe et d'une partie mobile : VRAI.

La partie fixe (a dans le cours) et la partie mobile (c dans le cours) forment le domaine F₀ (membranaire). Le passage des protons par ce complexe provoque sa rotation. La domaine gamma,

qui fait la liaison entre F0 et F1 communique la rotation de F0 à F1 qui, en se déformant, synthétise de l'ATP.

B) Un tour du rotor entraîne la production de 3 ATP : VRAI.

Un tour complet de la sous-unité c entraîne quoiqu'il arrive la formation de 3 ATP au niveau de F1 (revoir le cours, avec les notions de sites à l'état ouvert/lâche/tendu). En revanche, il existe un débat sur le nombre de protons nécessaires à la réalisation d'un tour complet : on ne peut donc pas dire exactement combien il faut de protons pour fournir 1 ATP.

C) Le passage des protons de l'espace intermembranaire vers la matrice mitochondriale induit la formation d'ATP au niveau de F0 : FAUX.

L'ATP est formée au niveau de la sous-unité F1.

D) F1 est située dans la matrice mitochondriale : VRAI.

Il faut avoir le schéma en tête : les protons viennent de l'espace intermembranaire, ils passent par F0 au travers de la membrane, ce qui provoque la déformation de F1, situé dans la matrice.

E) L'activité ATP synthase est inhibée par l'ATP : VRAI.

Comme dans la majorité des voies du métabolisme, le produit d'une réaction inhibe celle-ci. On peut raisonner en se disant que plus il y a d'ATP, et moins il y a d'ADP. Moins il y a de réactif, et plus la réaction se fait lentement.

Concernant les différents **inhibiteurs de la chaîne respiratoire mitochondriale** (CRM), quelle(s) est(sont) la(les) réponse(s) exacte(s) ?

A) Le DNP (2,4-dinitrophénol) fonctionne comme une voie de dérivation à l'ATP synthase : VRAI.

Le DNP attrape les protons, passe à travers la membrane (liposoluble) et les libère dans la matrice : il empêche donc leur passage par l'ATP synthase (l'image d'une voie de dérivation me semble donc assez adaptée).

Le DNP passe dans les deux sens, pourquoi induirait-il un déséquilibre ? Parce qu'il y a davantage de protons dans l'espace intermembranaire : la réaction de liaison DNP-proton se fait donc plus facilement de ce côté de la membrane ; dans la matrice, c'est la réaction inverse (séparation DNP-proton) qui est favorisée.

B) L'arsenic est responsable d'un découplage de la CRM : VRAI.

La notion de couplage désigne le fait que l'énergie des phases de transfert d'électrons est utilisée pour la synthèse d'ATP. Le découplage désigne la situation où le transfert d'énergie entre ces deux phases ne se fait plus.

L'arsenic est un analogue du phosphore : il se lie à l'ADP au niveau du domaine F1, donnant naissance à un complexe Arsenyl-ADP. Ce complexe instable s'hydrolyse rapidement : il y a donc bien rupture du transfert d'énergie.

C) La roténone est un inhibiteur du complexe II : FAUX.

La roténone est un inhibiteur du complexe I.

Parmi ces deux items très classiques au concours, lequel(lesquels) est(sont) exact(s) ?

A) Le complexe II est impliqué dans le cycle de Krebs : VRAI.

Le complexe II correspond à la succinate deshydrogenase, impliquée dans le passage du succinate au fumarate dans le cycle de Krebs. L'entrée du FADH₂ dans la CRM se fait donc directement après sa production dans le cycle de Krebs.

B) Le complexe II est la seule enzyme soluble du cycle de Krebs : FAUX.

C'est l'inverse : le complexe II est la seule enzyme membranaire du cycle de Krebs.

Autres thèmes à travailler sur ce cours :

- Les différentes navettes (certaines sont complexes, ne pas trop se prendre la tête dessus : il vaut mieux les apprendre directement dans les voies où elles sont utiles).
- Le potentiel d'oxydoréduction et le sens de fonctionnement de la CRM (vaste sujet, qui nécessite de maîtriser sur le bout des doigts les notions de réducteur/réduction/composé réduit, oxydant/oxydation/composé oxydé).
- Le nombre de protons excrétés en fonction du point d'entrée dans la CRM.

Corrigé des QCMs :

QCM 12 : Parmi les propositions suivantes concernant la représentation de Lineweaver-Burk, laquelle (lesquelles) est (sont) exacte(s) ?

- A) Le point d'intersection de la droite avec l'axe des abscisses correspond à $1/V_{MAX}$.
- B) Le point d'intersection de la droite avec l'axe des abscisses correspond à $1/K_M$.
- C) Un inhibiteur compétitif ne modifie pas le point d'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées.
- D) Un inhibiteur non compétitif modifie le point d'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées.
- E) Plus la K_M est élevée, plus l'affinité de l'enzyme pour son substrat est élevée.

A : Faux : le point d'intersection avec l'axe des abscisses correspond à $-1/K_M$

B : Faux : le point d'intersection avec l'axe des abscisses correspond à $-1/K_M$ (attention au signe -)

C : Vrai : un inhibiteur compétitif modifie l'affinité et pas la V_{MAX} , il ne modifie donc pas le point d'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées.

D : Vrai : un inhibiteur compétitif modifie la V_{MAX} de l'enzyme, donc son point d'intersection avec l'axe des ordonnées.

E : Faux : la K_M est inversement proportionnelle à l'affinité (point essentiel)

QCM 13 : Parmi les propositions suivantes concernant les protéines, laquelle (lesquelles) est (sont) exacte(s) ?

- A) La liaison peptidique est une liaison amide.
- B) La formation d'une liaison peptidique amène la formation d'une molécule d'eau.

- C) La structure primaire d'une protéine correspond à sa séquence en acides aminés.
- D) La structure secondaire de la protéine est sa structure minimale de fonctionnalité.
- E) Les ponts disulfures interviennent dans la stabilisation de la structure secondaire.

A : Vrai

B : Vrai : la molécule d'eau (H_2O) résulte de la perte d'un OH du groupement α -carboxyle et d'un H du groupement α -amine.

C : Vrai

D : Faux : la structure minimale de fonctionnalité d'une protéine est sa structure tertiaire.

E : Faux : il n'y a pas de ponts disulfures dans la structure secondaire, on en trouve dans la structure tertiaire.

QCM 14 : Parmi les propositions suivantes concernant les méthodes d'études des protéines, laquelle (lesquelles) est (sont) exacte(s) ?

- A) En chromatographie d'exclusion, on sépare les protéines en fonction de leur taille, les grosses protéines sont éluées les premières.
- B) On peut séparer des protéines en fonction de leur affinité pour un anticorps.
- C) La chymotrypsine clive « à gauche » d'un acide aminé aromatique.
- D) Le bromure de cyanogène coupe « à droite » de la méthionine.
- E) Un acide aminé aromatique possède un pic d'absorption de la lumière à 280 nm.

A : Vrai : les petites protéines sont retenues dans les billes.

B : Vrai

C : Faux : la chymotrypsine clive au niveau du carboxyle de l'acide aminé aromatique, donc à droite.

D : Vrai

E : Vrai

QCM 15 : Concernant la glycolyse quelle(s) est (sont) la (les) proposition(s) exacte(s)?

- A) La dégradation d'une molécule de glucose par la glycolyse hyaloplasmique aboutit à la formation d'une molécule de pyruvate.
- B) L'hexokinase est activée par le glucose 6 phosphate.
- C) Durant une glycolyse hyaloplasmique complète il y a deux ATP consommés et quatre ATP formés.
- D) La phosphofructokinase catalyse une réaction irréversible.
- E) L'Aldolase est une lyase.

A) Faux formation de deux molécules de pyruvate

B) Faux il y a un rétrocontrôle négatif exercé par le G6P sur l'hexokinase.

C) *Vrai*

D) *Vrai*

E) *Vrai*

QCM 16 : Soit la réaction suivante : Glucose 6 phosphate => Fructose 6 phosphate. Quelle(s) est (sont) la (les) proposition(s) exacte(s) ?

- A) Cette réaction est irréversible
- B) Cette réaction est catalysée par une isomérase
- C) Cette réaction consomme un ATP
- D) Cette réaction consomme une molécule d'eau
- E) Cette réaction produit un ATP

A) *Faux elle est réversible*

B) *Vrai*

C) *Faux*

D) *Faux*

E) *Faux*

Qcm 17 : Quelle(s) est (sont) la (les) proposition(s) exacte(s) ?

- A) Le cycle des pentoses phosphates permet de satisfaire les besoins cellulaires en NADPH oxydé. Le cycle des pentoses phosphates comprend une phase oxydative.
- B) La séquence oxydative du cycle des pentoses phosphates est importante dans les globules rouges.
- C) Dans la glycolyse, l'énolase catalyse une réaction irréversible.
- D) La réaction catalysée par l'énolase dans la glycolyse produit une molécule d'eau.

A) *Faux il permet de satisfaire les besoins en NADPH réduit.*

B) *Vrai*

C) *Vrai*

D) *Faux elle catalyse une réaction réversible.*

E) *Vrai*

QCM 18 : Quelle(s) est (sont) la (les) proposition(s) exacte(s) concernant la voie des pentoses phosphates ?

- A) Elle utilise comme substrat le glucose 6-phosphate
- B) Elle consomme du NADP réduit
- C) Elle produit du NADP réduit
- D) Elle produit du CO₂

E) Elle permet la formation de sucres à 5 atomes de carbone

A) VRAI

B) FAUX : elle produit 1 NADPH

C) VRAI

D) VRAI

E) VRAI : elle produit du Ribose 5-phosphate

QCM 19 : Quelle(s) est (sont) la (les) proposition(s) exacte(s) concernant la synthèse du glycogène ?

A) Elle consomme 2 ATP.

B) La glycogénine permet l'amorce de la synthèse du glycogène.

C) La glycogène synthase est une transférase.

D) L'enzyme branchante produit des branchement alpha(1-4)

E) Elle utilise le glucose 6-phosphate.

A) VRAI : elle consomme 1 ATP (Glucose \rightarrow G6P) et 1 UTP (glycogène(n) + G1P + UTP \rightarrow glycogène(n+1) + UDP + 2Pi. Et comme UTP est un équivalent de l'ATP, elle consomme donc 2 ATP.

B) VRAI

C) VRAI

D) FAUX : alpha 1-6

E) VRAI : G6P \rightarrow G1P par la phosphoglucomutase

QCM 20 : Concernant la glycogénolyse :

A) Elle intervient pour couvrir une longue période de

B) La première étape est la coupure d'une liaison alpha 1-6 par une phosphorylase

C) Une molécule de glucose sans phosphate est libéré après hydrolyse de la liaison alpha 1-6 par une enzyme débranchante.

D) Au final, on a beaucoup de glucose libre et très peu de glucose 1-phosphate.

E) Le glucose est ensuite transformé en glucose 6-phosphate par une phosphoglucomutase.

A) Faux, c'est insuffisant, elle libère le glucose pour par exemple une activité physique intense ; c'est la néoglucogenèse qui intervient pour couvrir le jeune

B) Faux liaison alpha 1-4

C) Vrai, par une alpha 1-6 glucosidase.

D) Faux inverse

E) Faux : c'est le glucose 1 phosphate qui est transformé

QCM 21 : Concernant le cycle de Krebs :

- A) Le cycle de Krebs est la voie métabolique unique grâce à laquelle l'acétate provenant de la dégradation des nutriments glucidique et lipidique est totalement oxydés dans la mitochondrie.
- B) Les cofacteurs nécessaires à cette oxydation sont régénérés par la chaîne respiratoire mitochondriale
- C) La formation du succinyl-coa nécessite du NADH, du CoASH, du TPP, du FAD et de l'acide lipoïque.
- D) La succinate deshydrogénase est lié à la membrane mitochondriale interne, on l'appelle aussi complexe III de la CRM
- E) Les 3 étapes régulées sont les 2 étapes irréversibles et l'isocitrate deshydrogénase

A) *Vrai*

B) *Vrai*

C) *faux, c'est NAD⁺*

D) *faux complexe II*

E) *Vrai : voir page 102*

QCM 22 Concernant la cétogénèse :

- A) La cétogénèse permet la transformation des acétyls coa excédentaires en corps cétoniques
- B) Elle est activée en même temps que la lipolyse et la glycogénolyse
- C) L'acétyl coa est transformé en acétoacétyl coa par une thiolase
- D) La réaction qui transforme l'HMG coa en acétoacétate libère du CoA SH
- E) L'acétoacétate, le beta hydrobutyrate et l'acétone sont 3 corps cétoniques

A) *Vrai*

B) *faux : en même temps que la lipolyse et la néoglucose car à jeun l'oxaloacétate est consommé par la néoglucose et le cycle de K est arrêté. Les acétyls coa issus de la bêta oxydation ne peuvent pas être transformés en citrate et seront les substrats de la cétogénèse.*

C) *faux : il faut 2 acétyl coa !*

D) *faux : elle produit un acétyl CoA*

E) *Vrai*

QCM 23 : Parmi les propositions suivantes concernant la biosynthèse des acides gras, la ou lesquelles est (sont) exacte(s) ?

- A) La biosynthèse des acides gras est mitochondriale
- B) La réaction transformant l'acétoacétyl ACP en β -hydroxybutyryl ACP s'accompagne de la transformation d'un NADP⁺ en NADPH

- C) La transformation d'un acétyl CoA en malonyl CoA est une réaction de décarboxylation et consomme un ATP
- D) La condensation de l'acétyl ACP et du malonyl ACP en acétoacétyl ACP libère une molécule de dioxyde de carbone
- E) L'acétyl CoA est le principal produit de la synthèse des acides gras

A) Faux : Cytosolique

B) Faux : C'est l'inverse !

C) Faux : C'est une réaction de carboxylation

D) Vrai

E) Faux : C'est le principal SUBSTRAT de la synthèse des acides mais le principal produit de la β -oxydation.

QCM 24 : Parmi les coenzymes suivants, le(s)quel(s) intervien(nen)t dans la β -oxydation ?

- A) Phosphate de pyridoxal
- B) FAD/FADH₂
- C) NADP⁺/NADPH
- D) CoA-SH
- E) Biotine

A) Vrai : Il y a production d'un PPI dans la première étape d'activation de la β -oxydation

B) Vrai : Production d'un FADH₂ dans l'étape transformant un acyl CoA en enoyl CoA

C) Faux : On ne trouve ce couple que dans le cycle des pentoses phosphate, la biosynthèse des acides gras et la réaction transformant le malate en pyruvate mais pas la β -oxydation !

D) Vrai

E) Faux : La biotine intervient dans la biosynthèse des acides gras mais pas dans la β -oxydation

QCM 25 : Parmi les propositions suivantes concernant la β -oxydation des acides gras, la ou laquelle(s) est (sont) exacte(s) ?

- A) La β -oxydation de l'acide eicosanoïque (C 20) aboutira en plus des acétyls-CoA à une molécule de propionyl-CoA
- B) La β -oxydation comprend au moins une étape de décarboxylation
- C) Une navette mettant en jeu un transporteur (carnitine) est une amorce nécessaire de la β -oxydation pour le transport des acides gras du cytosol à la mitochondrie
- D) La réaction transformant le β -hydroxyacyl CoA en β -cétolacyl CoA s'accompagne de la réduction d'un NAD⁺ en NADH
- E) La β -oxydation est la principale source d'acétyl-CoA dans le cœur, le foie et la rate

A) Faux : Seule la dégradation des acides gras à nombre impair de carbones aboutit à la formation de propionyl CoA (C 3). La dégradation de l'acide eicosanoïque (C 20) n'entraînera la formation que d'acétyls CoA (C 2).

B) Faux : Il y a dans la β -oxydation 2 oxydations/deshydrogénations, une hydratation et une thiololyse mais pas de décarboxylation

C) Vrai. Les acides gras sont présents dans le cytosol mais la dégradation est mitochondriale, d'où l'existence d'une navette

D) Vrai

E) Faux : Le cœur, le foie et le **rein**.