

## Proposition de corrigé du problème de chimie — Les protéines

### I Quelques méthodes d'analyse d'espèces organiques

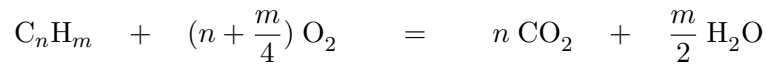
#### I.a Combustion et analyse élémentaire

##### 1. [QP1] Combustion du carbone en classe de quatrième

Connaissances et capacités du programme	<p><b>Connaissances</b> : La combustion du carbone nécessite du dioxygène et produit du dioxyde de carbone – Test du dioxyde de carbone</p> <p><b>Capacités</b> : Questionner, identifier un problème, formuler une hypothèse – Mettre en œuvre un protocole expérimental – Observer, extraire les informations d'un fait observé – Exprimer à l'écrit ou à l'oral des étapes d'une démarche de résolution</p>
Capacités de la compétence 3 du socle commun	Pratiquer une démarche expérimentale Réaliser Communiquer

2tapes de la démarche	Rôle du professeur	Activités élèves Modalités de travail	Réponses attendues
Situation déclenchante Questionnement	Présente la vignette. Suscite et régule les échanges pour dégager une ou plusieurs questions scientifiques	Travail en classe entière	Exemples de questions scientifiques qui peuvent émerger : la chaleur dégagée par la combustion du charbon peut-elle contribuer à réchauffer la planète ? le produit formé au cours de la combustion peut-il contribuer à réchauffer la planète ? qu'est-ce que l'effet de serre ?
Hypothèse	Le professeur fait la synthèse des échanges précédents et apporte si nécessaire quelques compléments : le dioxyde de carbone est un gaz à effet de serre ; le test à l'eau de chaux permet de caractériser le dioxyde de carbone.	Individuellement puis par groupes, les élèves émettent une hypothèse permettant d'expliquer l'affirmation de Gaston.	Hypothèse : la combustion du charbon produit du dioxyde de carbone et participe ainsi au réchauffement climatique.
Elaboration du protocole expérimental	Le professeur valide les protocoles.	Par groupes de 4, éventuellement avec répartition des rôles.	Introduire un morceau de fusain préalablement porté à incandescence dans un flacon de dioxygène. Verser en fin de combustion de l'eau de chaux dans le flacon.
Investigation expérimentale Observations	Le professeur distribue le matériel, surveille l'activité des élèves.	Les élèves manipulent et observent.	L'incandescence du fusain est plus vive dans le dioxygène. L'eau de chaux se trouble.
Interprétation, institutionnalisation, structuration des connaissances.	Le professeur procède à la mise en commun des observations et des conclusions	Travail individuel : schématisation, observations, conclusions.	La combustion du carbone produit du dioxyde de carbone. L'hypothèse initiale est donc validée.

2.



À partir des masses mesurées des produits obtenus (eau et dioxyde de carbone) par combustion complète (dans un excès de dioxygène) d'une masse connue d'hydrocarbure, il est possible de déterminer la formule brute de l'hydrocarbure (différente de la formule moléculaire, laquelle est égale à la formule brute à un facteur multiplicatif entier près).

3. NO<sub>x</sub> signifie NO<sub>x</sub>, pour dérivés oxygénés de l'azote, avec différentes valeurs de *x*, pour la stœchiométrie. Exemples : monoxyde d'azote NO ; dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>

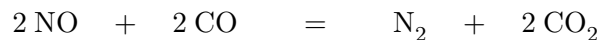
Structure de LEWIS du monoxyde et du dioxyde d'azote



4. Les hydrocarbures utilisés comme carburants ne contiennent pas d'azote, mais la combustion est réalisée avec l'air atmosphérique qui contient 80 % de diazote. Lors du processus de combustion, le diazote réagit à haute température avec le dioxygène de l'air pour former des oxydes d'azote (NO, NO<sub>2</sub>..., notés de manière générique NO<sub>x</sub>).



Les pots catalytiques sont les dispositifs destinés à éliminer les NO<sub>x</sub> des gaz de combustion des moteurs à combustion interne. Le principe de fonctionnement est la transformation des NO<sub>x</sub> en diazote et à la surface du catalyseur (métal de transition de type platine ou palladium) :



Il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction.

### I.b Minéralisation et dosage de l'azote organique

5. La méthode de KJELDAHL n'est pas spécifique de l'élément azote contenu dans les protéines mais seulement de l'azote contenu dans les espèces organiques constituant les aliments ; il n'y a donc pas de distinction entre l'azote issu de la minéralisation des aliments et l'azote issu de la minéralisation des substances organiques ajoutées.

La molécule ajoutée doit contenir un pourcentage massique d'azote plus important que le lait.

6. Le taux d'azote dans la mélamine vaut :

$$\frac{6 \times 14}{3 \times 12 + 6 \times 14 + 6 \times 1} \times 100 = 66,7 \%$$

L'ajout d'une faible quantité de mélamine permet, en raison du taux élevé d'azote que contient cette molécule, d'augmenter artificiellement le taux d'azote des aliments.

7. La quantité d'azote dosé correspondant à la mélamine ajoutée vaut :

$$34 - 32 = 2 \text{ g.}$$

Cette masse correspond à :  $\frac{2}{126} \approx 16.10^{-3}$  mol de mélamine par kilogramme de lait.

8. DL (dose léthale ou dose léthale médiane) est un indicateur qui mesure la quantité de substance causant la mort de 50 % d'une population animale (souris ou rats le plus souvent) dans des conditions d'expérimentation données.

Il s'agit d'essais réalisés sur une population, donc de données statistiques, avec en général une distribution de type gaussienne, aussi la valeur DL 50 correspond à une erreur plus réduite.

9. Les valeurs données pour le rat ne peuvent être extrapolées à l'homme. La toxicité des substances ajoutées dans le lait peut altérer irréversiblement le fonctionnement de certains organes (foie, rein, cerveau), sans entraîner la mort.

## II Des acides aminés aux protéines

### II.a Analyse structurale par RMN

10.

- singulet large à 11 ppm, intégration 2 : protons des deux acides carboxyliques
- triplet à 3,8 ppm, intégration 1 : proton porté par l'atome de carbone stéréogène de l'acide aminé
- doublet à 2,7 ppm, intégration 2 : protons portés par l'atome de carbone en  $\alpha$  de l'atome de carbone stéréogène
- singulet très large à environ 2 ppm, intégration 2 : protons portés par l'atome d'azote.

11. Les noyaux des atomes de carbone possèdent un spin nucléaire nul en raison du nombre pair de nucléons. On utilise un isotope du carbone actif en RMN comme le carbone 13 (nombre impair de nucléons).

12. [QP2]

a) Bromoalcane A  $C_4H_8Br_2$  : 2,3-dibromobutane

Chloroalcane B  $C_5H_{11}Cl$  : 2,2-diméthylchloropropane.

b) A : le signal à 3,8 ppm correspond aux atomes d'hydrogène en  $\alpha$  et en  $\beta$  d'un atome de brome électro-négatif ; le signal à 1,8 ppm correspond aux atomes d'hydrogène en  $\beta$  et en  $\gamma$  d'un atome de brome électro-négatif, l'éloignement de l'atome électro-négatif atténue son effet sur le déplacement chimique.

B : le signal à 3,3 correspond aux atomes d'hydrogène en  $\alpha$  d'un atome de chlore électro-négatif, le signal à 1,1 ppm correspond aux atomes d'hydrogène en  $\gamma$  d'un atome de chlore électro-négatif, l'éloignement de l'atome électro-négatif atténue son effet sur le déplacement chimique.

c) A : 3,8 ppm : doublet (couplage avec le CHBr en  $\alpha$ ) de quadruplet (couplage avec le  $CH_3$  en  $\alpha$ ) ; 1,8 : doublet (couplage avec le CHBr en  $\alpha$ )

B : 3,3 ppm : singulet (pas de couplage) ; 1,1 ppm : singulet (pas de couplage).

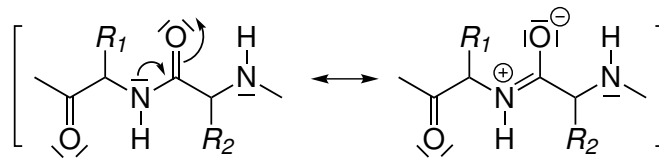
**b** Analyse de l'exercice

Q.	Compétences activées	Tâche complexe ou non	Typologie des raisonnements	Niv.	Analyse critique de la question
a	APP, ANA	non	Utiliser des modèles de représentations en chimie Raisonnement qualitatif	3	Niveau de difficulté trop important pour la première question d'un exercice : les élèves qui ne sauront pas la résoudre ne pourront pas continuer (exercice « à tiroirs »).
b	RCO	non	Restitution de connaissances Raisonnement qualitatif	2	Question qui fait appel à des connaissances hors programme : il faudrait rajouter une table simplifiée de déplacement chimique ou un tableau d'électro-négativités.
c	RCO, ANA	non	Restitution de connaissances Raisonnement qualitatif	2	L'exercice pourrait se conclure par une tâche complexe : par exemple, prévoir le spectre de RMN (nombre de signaux, courbe d'intégration et multiplicité) pour une molécule dérivant formellement de B par substitution d'un H d'un groupe méthyle par un deuxième atome de chlore.

### II.b Peptides et protéines

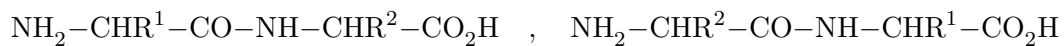
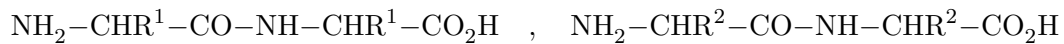
13.  $2 NH_2-CHR^1-CO_2H = NH_2-CHR^1-CO-NH-CHR^1-CO_2H + H_2O$  ; La fonction amide est formée dans le dipeptide

14.



Conséquence de la délocalisation : la liaison peptidique est plane, elle est plus stable qu'une liaison C-N simple ; la rotation autour de la liaison CO-NH est empêchée.

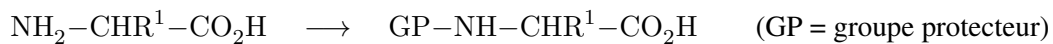
15. Dipeptides possibles :



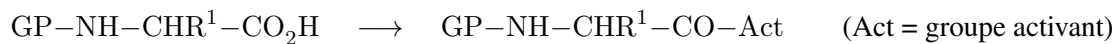
possèdent la même formule moléculaire

Pour réaliser la synthèse peptidique, on effectue des réactions de protection des groupes fonctionnels et d'activation des groupes électrophiles.

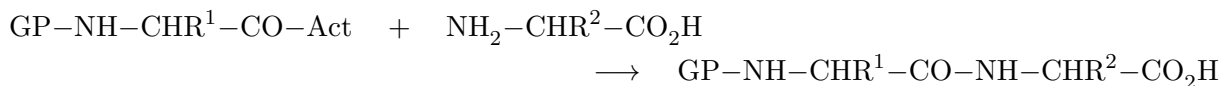
Protection :



Activation :



Formation de la liaison peptidique :



La séquence d'activation/réaction peut être réitérée avec d'autres aminoacides ( $\text{NH}_2\text{-CHR}^3\text{-CO}_2\text{H}$ ,  $\text{NH}_2\text{-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$ ...) pour construire la chaîne polypeptidique.

16.  $-\text{[CO-CHR-NH]}-$ .

"Unité de répétition" employé dans le cas des polymères correspond à la répétition d'un même motif. Dans le cas des protéines, les motifs ne sont pas exactement les mêmes puisque les chaînes latérales *R* changent le long de la chaîne polypeptidique L'emploi du terme unité de répétition introduit une confusion.

17. Les protéines assurent également les autres fonctions suivantes :

- catalyseur des réactions chimiques (les enzymes) ;
- transmission de l'information intra et extracellulaire (récepteurs) ;
- transports d'espèces chimiques au sein et entre cellules ;
- motricité de la cellule (muscles, microscopie)

18. 3 types d'interactions attendues :

liaison hydrogène (dessin liaison, énergie moyenne ( $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ))

interaction électrostatique entre groupes chargés ( $-\text{NH}_3^+/-\text{CO}_2^-$ ) ;

interaction hydrophobe (van der Waals) entre résidus apolaires.

## II.c Hydrolyse des protéines

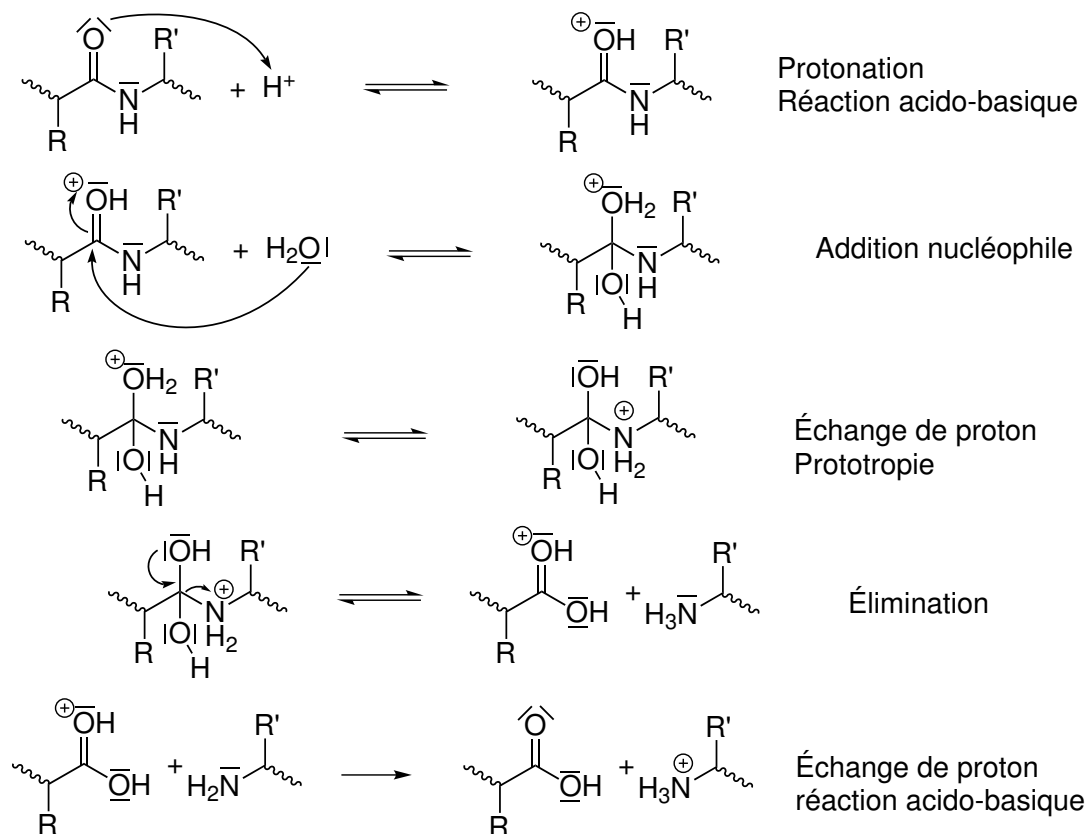
19. Les réactions d'addition-élimination

**20.** En milieu neutre, la réaction est très lente donc non observable dans le temps d'une séance de cours ou de travaux pratiques.

En milieu acide, il y a activation électrophile de la fonction amide, ce qui rend l'atome de carbone du C=O plus réactif vis-à-vis du nucléophile eau.

En milieu basique, le nucléophile est l'ion hydroxyde, plus nucléophile que l'eau.

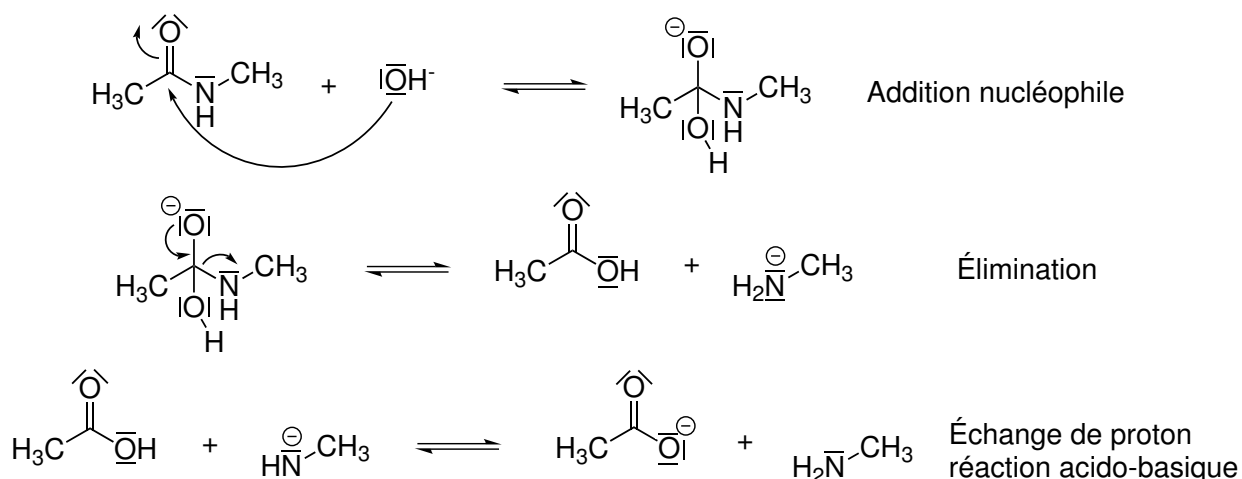
**21.** Mécanisme :



Les acides aminés sont obtenus sous forme protonée :  $H_3N^+ - CHR - CO_2H$ .

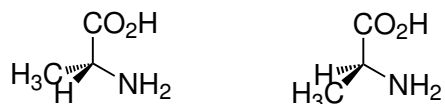
D'après le mécanisme, l'acide n'est nécessaire qu'en quantité catalytique. Mais l'obtention d'une amine en fin de réaction a comme conséquence une réaction acido-basique qui capte le proton. Afin de maintenir tout au long de l'hydrolyse une concentration en ions  $H^+$  suffisante, il est préférable d'ajouter l'acide en quantité stœchiométrique.

**22.** Hydrolyse d'un amide en milieu basique :

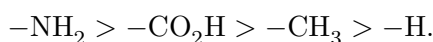


23. En milieu basique, il est possible d'effectuer une déprotonation (lente) de l'atome de carbone en  $\alpha$  de la fonction amide en raison de la stabilisation de ce carbanion par délocalisation sur la fonction amide (formation d'un carbanion de type énolate, de géométrie localement plane sur l'atome de carbone du carbanion). Lors de la reprotonation, le carbanion est reprotoné sur l'une ou l'autre face du plan ; ceci conduit à l'obtention d'acides aminés racémisés après hydrolyse.

24. L'acide aminé est l'alanine ( $C_3H_7NO_2$ )



L'ordre de priorité des substituants est, d'après les règles de CAHN, INGOLD et PRELOG ( $Z$  décroissant) :



Le stéréoisomère de gauche sur le dessin est de descripteur stéréochimique  $R$ , celui de droite est de descripteur stéréochimique  $S$ .

## 25. [QP3]

Première heure : Hydrolyse de l'aspartame.

Les élèves disposent d'un protocole expérimental précisant le montage à réaliser, les matériels et réactifs à utiliser, les conditions opératoires.

Exemple :

**Produits** : aspartame (Canderel), eau, solution d'acide chlorhydrique ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ), solution d'hydrogénéocarbonate de sodium à 10 %, papier pH

**Matériels** : ballon, réfrigérant droit, tuyaux souples, éprouvette à pied, chauffe-ballon, support élévateurs, pinces et noix, bécher

**Protocole** : Dans un ballon, introduire 2 comprimés de Canderel (contient 20 mg d'aspartame). Ajouter 20 mL d'acide chlorhydrique. Agiter pour dissoudre les comprimés. Adapter le réfrigérant à eau sur le ballon pour effectuer le chauffage à reflux, fixer à la pince, ouvrir le robinet d'eau, puis faire bouillir doucement le mélange pendant 20 minutes.

Verser le contenu du ballon une fois refroidi dans un bécher. L'hydrolysate (acide) est neutralisé à l'aide de la solution d'hydrogénéocarbonate de sodium jusqu'à ce que l'effervescence due au dégagement de  $CO_2$  cesse. Vérifier la neutralité à l'aide de papier pH.

Compétences travaillées : réaliser – communiquer.

Réaliser : réalisation du montage, suivi du protocole.

Communiquer : schématisation du dispositif.

Deuxième heure : Identification des acides aminés obtenus.

Analyser : proposer un protocole permettant d'identifier les acides aminés.

Utilisation de la CCM : a) saturation de la cuve par éluant, b) dépôts du produit de l'hydrolyse et comparaison avec la phénylalanine, l'acide aspartique et l'aspartame, c) élution, d) révélation.

**Produits** : phénylalanine, acide aspartique, aspartame, mélange éluant ((butan-1-ol + acide acétique pur + eau dans les proportions 6/2/2), révélateur (Ninhydrine), plaques de silice pour CCM, eau

**Matériels** : Cuves (becher) pour CCM, capillaires, boîte de Pétri (ou verre de montre) comme couvercle, sèche-cheveux

**Protocole** (distribué après mise en évidence des grandes étapes)

1. Préparer la cuve à élution :
  - Mettre 10 mL d'éluant dans un bécher ou la cuve à chromatographie.
  - Couvrir avec le couvercle.
2. Préparer une plaque à C.C.M :

- Tracer à 1 cm du bord inférieur un trait de crayon et y repérer 4 points équidistants par des croix.
  - Avec un capillaire, réaliser les 4 dépôts sur les croix.  
 Dépôt A : Produit de l'hydrolyse  
 Dépôt B : Phénylalanine (0,1 g/100 mL d'eau)  
 Dépôt C : Acide aspartique (0,1 g/100 mL d'eau)  
 Dépôt D : Aspartame « frais » (1 comprimé dissous dans 20 mL d'eau)
3. Elution :
- Mettre la plaque dans la cuve à élution
  - Retirer la plaque lorsque le front du solvant est à 2 cm du haut de la plaque
  - Noter rapidement la position du front du solvant d'un trait de crayon à papier
4. Séchage : au sèche-cheveux
5. Révélation : (sous la hotte)
- Mettre des gants.
  - Vaporiser la plaque avec de la ninhydrine (révélateur des acides aminés).
  - La sécher à l'aide d'un sèche-cheveux.
  - Entourer les taches obtenues.

Réaliser : suivi du protocole – respect des règles de sécurité (hotte, gants).

Communiquer : rédaction des observations et conclusion.

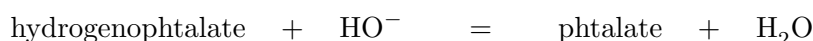
### III Méthodes de séparation des acides aminés et des protéines

#### III.a Électrophorèse

26. Le pH d'un mélange d'acide et de base conjugué est donné par la relation d'Henderson :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{BH}]}$$

Dans le cas présent, le pH attendu est supérieur au  $\text{p}K_A$  du couple hydrogénéphthalate/phtalate. Il est donc nécessaire d'ajouter de la base (hydroxyde de sodium) à la solution d'hydrogénéphthalate. La réaction entre l'hydroxyde de sodium et les ions hydrogénéphthalate est :



Soit une stœchiométrie 1/1. La concentration finale en ions Phtalate dans la solution tampon est donnée par :

$$\frac{c_{\text{Soude}} \cdot V_{\text{Soude}}}{(V_{\text{Hphtal}} + V_{\text{Soude}})}$$

La concentration finale en ions Hydrogénéphthalate dans la solution tampon est donnée par :

$$\frac{(c_{\text{Hphtal}} \cdot V_{\text{Hphtal}} - c_{\text{Soude}} \cdot V_{\text{Soude}})}{(V_{\text{Hphtal}} + V_{\text{Soude}})}$$

Comme  $c_{\text{Hphtal}} = c_{\text{Soude}}$ , on obtient le rapport :

$$10^{(\text{pH} - \text{p}K_A)} = \frac{V_{\text{Soude}}}{(V_{\text{Hphtal}} - V_{\text{Soude}})}$$

Ce qui conduit à :

$$\frac{V_{\text{Hphtal}}}{V_{\text{Soude}}} = 1 + 10^{-0,49} = 1,324.$$

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par ajout modéré d'acide, de base ou par dilution. La solution impose son pH à l'ensemble du dispositif (papier imbibé) si les espèces chimiques déposées sur le papier sont en concentration faible par rapport au tampon.

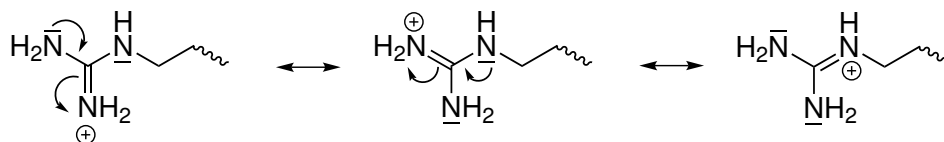
27. L'arginine possède 3  $pK_A$ .

$pK_A(1)$  : correspond au couple  $-\text{CO}_2\text{H}/-\text{CO}_2^-$

$pK_A(2)$  : correspond au couple  $-\text{NH}_2/-\text{NH}_3^+$

$pK_A(3)$  : correspond au couple acido-basique de la chaîne latérale (groupe guanidine)

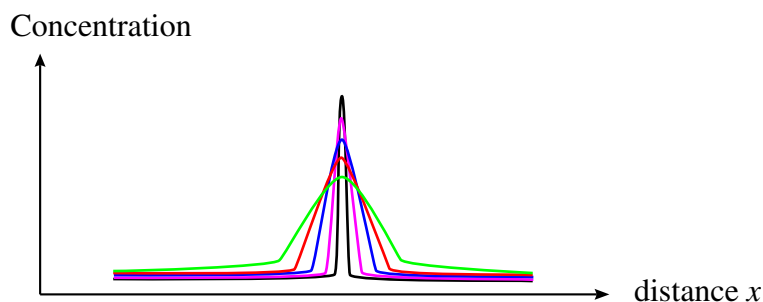
Ce troisième  $pK_A$  est élevé car il correspond à l'équilibre entre une forme acide (particulièrement stable, stabilisation de la charge positive de l'atome d'azote par délocalisation) et la base conjuguée du groupe porté par la chaîne latérale :



28. À  $\text{pH} = 6$ , l'acide aspartique est chargé négativement, l'arginine est chargée positivement.

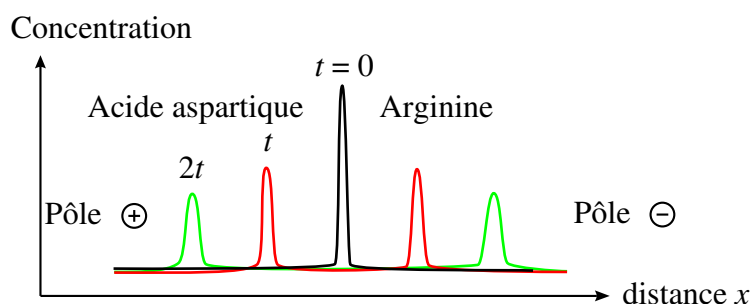
29. L'acide aspartique, chargé négativement, a migré vers le pôle positif, l'arginine, chargée positivement, a migré vers le pôle négatif.

30. Le phénomène qui modifie le profil initial en l'absence de champ électrique est la diffusion. La diffusion provoque un élargissement du pic et une diminution du maxima au cours du temps. Représentation qualitative de l'évolution :



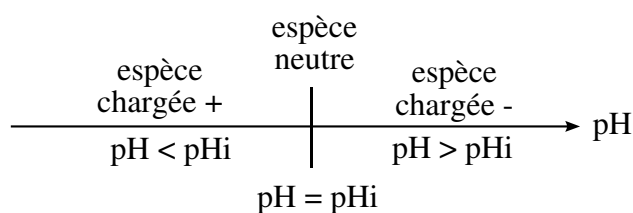
Au bout d'un temps infini, la concentration est uniforme, quelle que soit la distance  $x$ .

31. Si la vitesse de migration ne change pas au cours du temps, les espèces continuent à migrer vers les pôles en raison de leur charge et les pics s'élargissent en raison de la diffusion.



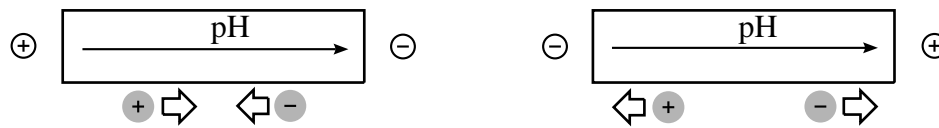
### III.b Électrofocalisation

32. Le diagramme de prédominance des espèces autour du  $\text{pH}_i$  est :





Les deux possibilités sont :

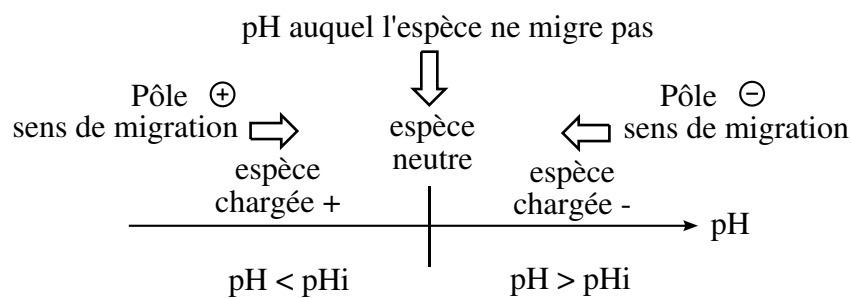


Dans le premier cas (gauche sur le dessin), le processus de migration est convergent, il est divergent dans le deuxième cas (à droite sur le dessin).

Dans le premier cas, (pôle positif du côté des pH bas), tant que le pH du milieu est inférieur à  $pH_i$ , l'espèce est chargée positivement et migre vers le pôle négatif (pH élevés); lorsque le pH est supérieur à  $pH_i$ , l'espèce est chargée négativement et migre vers le pôle positif (pH bas). Ainsi le sens du champ électrique permet la séparation des espèces en fonction de leur  $pH_i$ .

### 33.

1. la migration cesse : en se déplaçant le long de la bande, le pH du milieu varie et les espèces atteignent une zone dans laquelle  $pH_{support} = pH_i$ . Leur charge globale est nulle à cet endroit, elles cessent donc de migrer dans le champ électrique ;
2. l'ouverture du circuit électrique provoque un élargissement des bandes : c'est l'effet attendu de la diffusion.
3. le rétablissement du courant permet de retrouver des bandes fines : la migration des espèces reprend sous l'influence du champ électrique selon les processus suivant :



4. largeurs des bandes : la diffusion qui élargit les bandes est compensé par l'effet du champ électrique dans le gradient de pH comme indiqué ci-dessus.

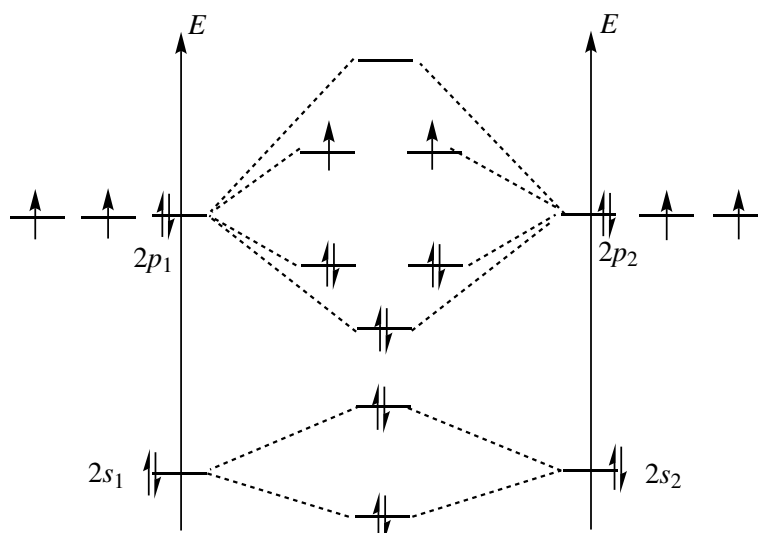
**34.** Le terme est construit sur "électro" en référence à l'électrophorèse et "focalisation" (par analogie avec l'optique) car la technique permet de concentrer sur une distance très réduite chacune des espèces à séparer.

## IV Protéines fluorescentes

### IV.a Phénomène de fluorescence

**35.** La différence est liée à la multiplicité des espèces. Dans les états singulets tous les électrons sont appariés, la multiplicité est égale à 1, dans les états triplets, il existe deux électrons non appariés, la multiplicité est égale à 3.

**36.** La structure électronique de l'oxygène est  $1s^2 2s^2 2p^4$ . Les orbitales de valence contiennent 6 électrons  $2s^2 2p^4$ . Deux principes à respecter : le remplissage des orbitales par ordre croissant d'énergie (Aufbau); la règle de Hund.



Conclusion du remplissage : deux électrons ne sont pas appariés, la molécule possède un état fondamental triplet.

**37.** Les solvants utilisés pour effectuer les réactions contiennent des gaz de l'atmosphère dissous ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ). La présence de  $O_2$ , espèce diradicalaire est susceptible de réagir avec les espèces triplet formées durant les réactions photochimiques et de conduire à leur dégradation.

**38.** En application du principe de FRANCK-CONDON, la distance carbone-oxygène dans le groupe carbonyle ne varie pas lors de la transition électronique, aussi la distance reste constante :  $d = 120$  pm.

**39.** Dans le premier état excité, le système a relaxé vers un état plus stable ; comme un électron non liant est passé dans une orbitale antiliante, l'indice de liaison du groupe carbonyle est passé de 2 (2 électrons dans l'OM  $\sigma$  et 2 électrons dans l'OM  $\pi$ ) à 1,5 (2 électrons dans l'OM  $\sigma$ , 2 électrons dans l'OM  $\pi$  et 1 électron dans l'OM  $\pi^*$ ).

En conséquence de la diminution de l'indice de liaison, on peut s'attendre à un allongement de la liaison C-O du groupe carbonyle dans l'état excité.

**40.** Lorsque la molécule est excitée (en  $10^{-15}$  s environ), elle passe dans des états excités de différents niveaux électroniques et vibrationnels. Elle se désexcite ensuite. Le processus de désactivation le plus rapide qui existe est la relaxation vibrationnelle dont le temps caractéristique est d'environ  $10^{-12}$  s. La fluorescence et la désactivation non radiative sont des processus plus lents (temps caractéristique de  $10^{-9}$  s) que la relaxation vibrationnelle, aussi la relaxation vibrationnelle se produit-elle en premier pour conduire au premier état excité singulet à partir duquel le processus le plus lent (la fluorescence) peut se réaliser.

**41.** Lorsqu'une molécule absorbe un photon, elle passe dans un état électronique excité. Avant de se désexciter, la molécule subit une relaxation vibrationnelle (ce qui correspond à une perte d'énergie). La molécule revient dans son état électronique initial en émettant un photon d'énergie correspondant à la différence d'énergie entre l'état excité relaxé et l'état initial. Le photon émis est d'énergie inférieure au photon absorbé car il y a eu une perte d'énergie par relaxation vibrationnelle. Comme :

$$E_{em} < E_{abs} \quad \text{et que :} \quad E = \frac{hc}{\lambda} \quad , \quad \text{alors :} \quad \lambda_{em} > \lambda_{abs}.$$

#### IV.b Inhibition de la fluorescence

**42.** La molarité de l'étape élémentaire est égale à 2. La loi de vitesse est du deuxième ordre :  $v = k_q[E^*][Q]$ .

**43.** En l'absence de *quencher*, les seuls processus de désexcitation sont la fluorescence et la désexcitation thermique :

$$\frac{d[E^*]}{dt} = -(k_{fl} + k_{th})[E^*].$$

En présence de *quencher*, les deux processus précédents sont en compétition avec l'inhibition collisionnelle :

$$\frac{d[E^*]}{dt} = -(k_{fl} + k_{th} + k_q[Q])[E^*].$$

**44.** D'après l'énoncé, les conditions photostationnaires correspondent à :  $\frac{d[E^*]}{dt} = 0$  pour les deux situations.

**45.** On compare les deux processus de désexcitation (en absence et présence de *quencher*). L'irradiation est constante en absence et en présence de *quencher*. Pour les deux situations, on a les évolutions suivantes en fonction du temps :

$$\frac{d[E^*]}{[E^*]} = -k_{fl}dt \quad \text{et} \quad \frac{d[E^*]}{[E^*]} = -(k_{fl} + k_q[Q])dt$$

d'où :

$$[E^*] = [E^*]_0 \exp(-[k_{fl}t]) \quad \text{et} \quad [E^*] = [E^*]_0 \exp(-[k_{fl} + k_q[Q]]t).$$

D'après la définition du rendement quantique de fluorescence, on a pour la fluorescence en présence de *quencher* :

$$\Phi_F = \frac{k_{fl}}{k_{fl} + k_{th} + k_q[Q]}$$

Comme  $k_{fl} + k_{th} = \frac{1}{\tau_0}$ , alors :

$$\Phi_F = \frac{\tau_0 k_{fl}}{1 + \tau_0 k_q[Q]}.$$

En l'absence de *quencher*, le rendement quantique de fluorescence vaut :

$$\Phi_{F_0} = \tau_0 k_{fl}.$$

En faisant le rapport de ces deux équations, on retrouve l'équation de STERN-VOLMER :

$$\frac{\Phi_{F_0}}{\Phi_F} = 1 + \tau_0 k_q[Q].$$

**46.** L'inhibition de la fluorescence par un *quencher* croît avec la température. L'augmentation de la température fait croître la constante de vitesse  $k_q$ , ce qui est cohérent avec une inhibition de type collisionnelle, (le nombre de collisions augmente avec la température).

**47.** Si la fluorescence augmente avec la température, cela signifie que la formation de  $QE^*$  (conduisant à une voie de désactivation non radiative) diminue avec une augmentation de température. Dans ce cas, le phénomène est de nature thermodynamique et non cinétique. L'augmentation de la température déplace l'équilibre vers la gauche ce qui diminue la concentration en espèce non fluorescente ( $QE^*$ ) dans le milieu.

#### IV.c La Green Fluorescent Protein (GFP)

**48.** [QP4]

a. Chimiste français : Yves Chauvin

b.

- Questions (entre autres)
  - Que signifie l'acronyme GFP ?

- Quelle est la constitution chimique de la GFP ?
- Quel est le phénomène physique mis en jeu ?
- Quel est le principe de l'obtention du marquage d'un neurone ?
- Quel est le principe et l'intérêt de disposer de plusieurs couleurs d'émission ?
- Consignes de réalisation
  - L'affiche doit préciser l'année du Nobel
  - Les noms des prix Nobel
  - La signification de GFP
  - La constitution chimique de la GFP
  - Le principe du marquage d'un neurone
  - L'intérêt de disposer de plusieurs couleurs d'émission.
- Critères et indicateurs de réussite :
  - Conformité, exactitude : l'affiche ne doit pas comporter d'erreurs scientifiques.
  - Complétude : l'affiche doit préciser l'année, les noms des prix Nobel, l'explication scientifique.
  - Cohérence : les explications scientifiques doivent être logiques et cohérentes
  - Pertinence : les choix de contenus retenus sont pertinents compte tenu de la taille de l'affiche.
  - Communicabilité : la disposition sur l'affiche et l'alternance entre textes et schémas doit en faciliter la lecture et mettre en valeur les éléments essentiels.
  - Originalité : couleurs, présentation, esthétique générale de l'affiche.