

UE1 - Chimie

## **Annales Classées**

L'assemblage des atomes :  
la liaison chimique

**SUJET**

|        |        |       |       |
|--------|--------|-------|-------|
| 1      | 2.2    | 1     | 2     |
| 1      | H      | He    | 4.026 |
| 1.0079 |        |       |       |
| 3      | 1.0    | 4     | 1.5   |
| 2      | Li     | Be    |       |
| 6.941  | 9.0122 |       |       |
| 11     | 0.9    | 12    | 1.2   |
| 3      | Na     | Mg    |       |
| 22.990 | 24.305 |       |       |
| 19     | 0.8    | 20    | 1.0   |
| 4      | K      | Ca    |       |
| 39.098 | 40.078 |       |       |
| 37     | 0.8    | 38    | 1.0   |
| 5      | Rb     | Sr    |       |
| 85.468 | 87.62  |       |       |
| 55     | 0.7    | 56    | 0.9   |
| 6      | Cs     | Ba    | *     |
| 132.91 | 137.33 |       |       |
| 87     | 0.7    | 88    | 0.9   |
| 7      | Fr     | Ra    | **    |
|        | (223)  | (226) |       |

|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----|--|--|--|--|--|--|--|
| ELECTRONEGATIVE |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
| Z               | →      | 1.8    | ←      | 26     | Fe     | →      | 55.845 | A      |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
| 5               | 2.0    | 6      | 2.5    | 7      | 3.0    | 8      | 3.5    | 9      | 4.0    | 10  |  |  |  |  |  |  |  |
| B               | C      | N      | O      | F      | Ne     |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
| 10.811          | 12.011 | 14.007 | 15.999 | 18.998 | 20.180 |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
| 13              | 1.5    | 14     | 1.8    | 15     | 2.1    | 16     | 2.6    | 17     | 3.0    | 18  |  |  |  |  |  |  |  |
| Al              | Si     | P      | S      | Cl     | Ar     |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
| 26.982          | 28.086 | 30.974 | 32.066 | 35.453 | 39.948 |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
| 21              | 1.3    | 22     | 1.5    | 23     | 1.6    | 24     | 1.6    | 25     | 1.5    | 26  |  |  |  |  |  |  |  |
| Sc              | Ti     | V      | Cr     | Mn     | Fe     | Co     | Ni     | Cu     | Zn     |     |  |  |  |  |  |  |  |
| 44.566          | 47.867 | 50.942 | 51.996 | 54.938 | 55.845 | 58.933 | 58.693 | 63.546 | 65.39  |     |  |  |  |  |  |  |  |
| 39              | 1.2    | 40     | 1.4    | 41     | 1.5    | 42     | 1.8    | 43     | 1.9    | 44  |  |  |  |  |  |  |  |
| Y               | Zr     | Nb     | Mo     | Tc     | Ru     | Rh     | Pd     | Ag     | Cd     |     |  |  |  |  |  |  |  |
| 88.906          | 91.224 | 92.906 | 95.94  | (98)   | 101.07 | 102.91 | 106.42 | 107.87 | 112.41 |     |  |  |  |  |  |  |  |
| 57-71           | 72     | 1.3    | 73     | 1.5    | 74     | 1.7    | 75     | 1.9    | 76     | 2.2 |  |  |  |  |  |  |  |
| La-Lu           | Hf     | Ta     | W      | Re     | Os     | Ir     | Pt     | Au     | Hg     |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 | 178.49 | 180.95 | 183.84 | 186.21 | 190.23 | 192.22 | 195.08 | 196.97 | 200.59 |     |  |  |  |  |  |  |  |
| 89-103          |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |
|                 |        |        |        | </     |        |        |        |        |        |     |  |  |  |  |  |  |  |

**I/ ATOMISTIQUE, LIAISON CHIMIQUE ET EFFETS ELECTRONIQUES**

**Question 4 : Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. Dans l'atome d'hydrogène et pour une même valeur de  $n$ , nombre quantique principal, l'énergie de l'orbitale augmente lorsque  $l$ , nombre quantique secondaire augmente.
- B.  $l$  est le nombre quantique secondaire, entier positif.
- C. Les valeurs du nombre quantique  $m$  sont entières relatives et non nulles.
- D. Une orbitale 3p est plus volumineuse et a une énergie plus grande qu'une orbitale 2p.
- E. L'orbitale 2p du fluor a une énergie supérieure à l'orbitale 2p de l'azote.

**Question 6 : A propos de la molécule de dioxygène ( $O_2$ ), laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. L'atome d'oxygène possède 4 électrons de cœur et 4 électrons de valence.
- B. La liaison  $\sigma$  entre les deux atomes d'oxygène est formée à partir de deux orbitales atomiques 2p.
- C. Les orbitales atomiques 2s des atomes d'oxygène vont entrer en recouvrement axial pour former deux orbitales moléculaires  $\sigma$ , une liante et une antiliante.
- D. Les orbitales atomiques 2p des atomes d'oxygène vont entrer en recouvrement latéral pour former six orbitales moléculaires  $\pi$ , trois liantes et trois antiliantes.
- E. L'ordre de liaison de la molécule de dioxygène est 2.

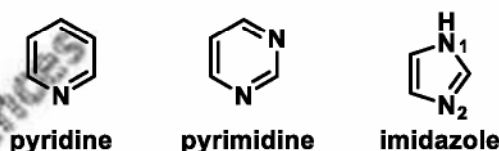
**Question 7 : A propos des orbitales atomiques et des orbitales moléculaires, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. Les énergies mises en jeu dans des orbitales moléculaires  $\sigma^*$  sont plus élevées que celles mises en jeu dans des orbitales  $\pi^*$ .
- B. Des orbitales atomiques 2s ne peuvent jamais entrer en recouvrement avec des orbitales atomiques 2p.
- C. Il existe au moins un plan nodal lorsque l'on représente dans l'espace une orbitale moléculaire  $\sigma$ .
- D. Il existe au moins un plan nodal lorsque l'on représente dans l'espace une orbitale moléculaire  $\sigma^*$ .
- E. Il existe au moins un plan nodal lorsque l'on représente dans l'espace une orbitale moléculaire  $\pi$ .

## II/ EFFETS ELECTRONIQUES ET MESOMERES

**Question 8 :** On s'intéresse aux molécules dessinées dans le schéma 1.

**Schéma 1 :**

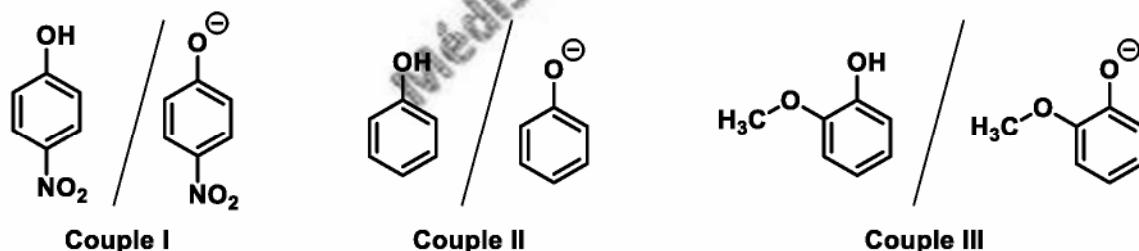


**Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. La pyridine est un composé aromatique.
- B. La pyrimidine est un composé aromatique.
- C. Les doublets non liants des atomes d'azote de la pyrimidine se trouvent dans le même type d'orbitales moléculaires.
- D. Pour la molécule d'imidazole, on peut écrire une forme tautomère où les atomes d'azote  $N_1$  et  $N_2$  sont équivalents.
- E. Parmi les trois molécules seules deux sont aromatiques.

Dans les questions 9 et 10, on s'intéresse aux couples acido-basiques **I**, **II** et **III** représentés dans le schéma 2.

**Schéma 2 :**



**Question 9 :** Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

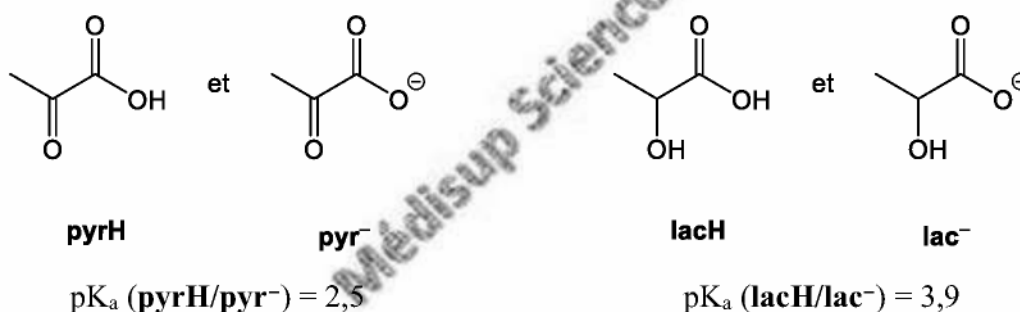
- A. L'écriture de la forme de Lewis de la fonction  $-NO_2$  montre que l'atome d'azote porte une charge positive.
- B. On peut écrire une forme mésomère de la forme **basique** du couple **I** dans laquelle les deux atomes d'oxygène de la fonction  $-NO_2$  portent une charge **négative**.
- C. Dans la forme **basique** du couple **II**, deux doublets non liants de l'atome d'oxygène ne sont pas conjugués avec le système  $\pi$  du noyau aromatique.
- D. On peut écrire une forme mésomère de la forme **acide** du couple **III** dans laquelle l'atome d'oxygène de la fonction méthoxy ( $-OCH_3$ ) porte une **charge positive**.
- E. On peut écrire une forme mésomère de la forme **basique** du couple **III** dans laquelle l'atome d'oxygène de la fonction méthoxy ( $-OCH_3$ ) porte une charge **négative**.

**Question 10 : Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. La valeur de  $pK_a$  du couple **III** est plus faible que celle du couple **II** en raison de l'effet mésomère attracteur de l'oxygène de la fonction méthoxy ( $-OCH_3$ ).
- B. L'effet inductif attracteur du groupement méthoxy ( $-OCH_3$ ) stabilise la forme **acide** du couple **III**.
- C. Le couple **I** possède une valeur de  $pK_a$  inférieure à celle du couple **II** car sa forme **basique** est plus stable.
- D. La fonction  $-NO_2$  exerce un effet mésomère attracteur qui stabilise la forme **basique** du couple **I**.
- E. La fonction  $-NO_2$  exerce un effet mésomère attracteur qui stabilise la forme **acide** du couple **I**.

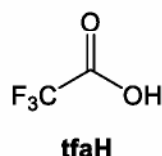
#### IV/ EQUILIBRE ACIDO-BASIQUE, THERMODYNAMIQUE ET OXYDO-REDUCTION

**Question 19 :** Lors de la glycolyse le pyruvate (**pyr<sup>-</sup>**) est transformé en lactate (**lac<sup>-</sup>**). Les structures des formes acides et basiques et leurs valeurs de  $pK_a$  sont données ci-dessous :



**Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. L'acide **pyrH** est plus acide en raison de l'effet mésomère attracteur du groupement carbonyle ( $C=O$ ).
- B. L'acide **pyrH** est plus acide en raison de l'effet inductif attracteur du groupement carbonyle ( $C=O$ ).
- C. La fonction alcool ( $-OH$ ) de l'acide **lacH** a un effet inductif attracteur supérieur à celui de la fonction carbonyle ( $C=O$ ) de **pyrH**.
- D. La fonction alcool ( $-OH$ ) de l'acide **lacH** est plus acide que la fonction acide  $-COOH$ .
- E. L'acide trifluoroacétique (**tfaH**), représenté ci-dessous, est plus acide que **pyrH** :



**I/ ATOMISTIQUE, LIAISON CHIMIQUE ET EFFETS ELECTRONIQUES**

**Question 1 : Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. Une liaison triple est composée de 2 liaisons  $\pi$  et 1 liaison  $\sigma$ .
- B. La molécule  $\text{H}_2\text{S}$  a une géométrie linéaire.
- C. D'après la théorie de VSEPR,  $\text{CF}_4$  et  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  ont la même géométrie.
- D. Dans la molécule  $\text{BCl}_3$ , l'atome de bore porte un doublet non liant.
- E. La molécule  $\text{BCl}_3$  a une géométrie de type trigonale plane.

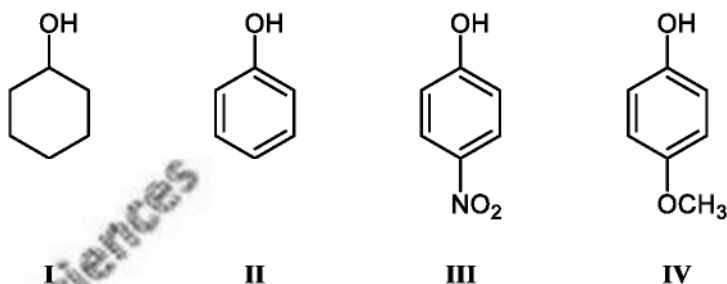
**Question 3 : Concernant la molécule  $\text{HNO}_3$ , laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. Le nombre total d'électrons de valence est de 24.
- B. Dans la structure de Lewis de  $\text{HNO}_3$  l'atome d'azote est hybridé  $\text{sp}^2$ .
- C. Dans la structure de Lewis de  $\text{HNO}_3$  l'atome d'azote ne respecte pas la règle de l'octet.
- D. La géométrie de l'azote déduite de la théorie VSEPR est trigonale plane.
- E. L'angle entre les liaisons autour de l'atome d'azote est de  $109^\circ 30'$ .

**Question 4 : Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. Une liaison  $\pi$  résulte de l'interaction de deux orbitales hybrides  $\text{sp}^2$ .
- B. Les orbitales  $\pi$  d'une triple liaison sont perpendiculaires entre elles.
- C. L'atome de phosphore possède, à l'état fondamental, deux électrons non appariés de spins opposés.
- D. D'après la théorie VSEPR l'atome d'azote dans  $\text{NO}_2^-$  est  $\text{AL}_2\text{E}_1$ .
- E. D'après la théorie VSEPR la molécule  $\text{NO}_2^-$  est de géométrie linéaire.

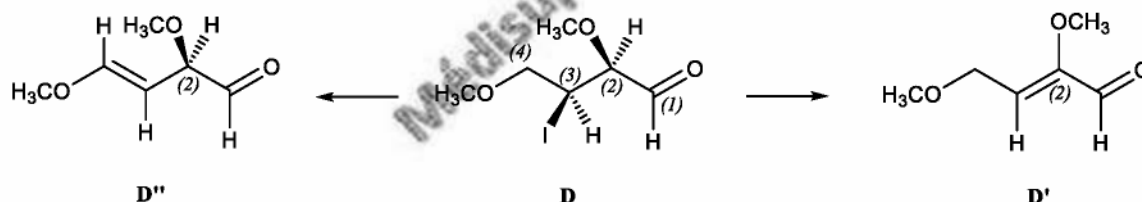
**Question 5 :** On s'intéresse à l'acidité des composés **I** à **IV** suivants :



Concernant les composés **I** à **IV** ci-dessus et leur acidité ( $R-OH/RO^-$ ), laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Le groupement  $OCH_3$  est inductif donneur.
- B. Le groupement  $NO_2$  est mésomère attracteur.
- C. **I** est moins acide que **II**.
- D. **II** est moins acide que **III**.
- E. **III** est moins acide que **IV**.

**Question 9 :** On considère que le composé **D** peut subir une réaction conduisant à deux produits **D'** et **D''** comme indiqué sur le schéma suivant.

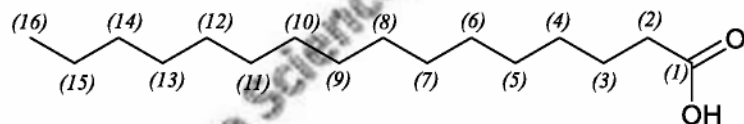


Concernant la réaction d'élimination et les produits **D'** et **D''**, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

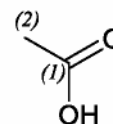
- A. Le composé **D''** est l'unique produit formé par élimination de HI selon un mécanisme E2.
- B. La stéréochimie de **D''** est (Z, R).
- C. La formation de **D'** est plus favorable que la formation de **D''** du fait d'une conjugaison plus importante.
- D. Le groupement  $OCH_3$ , porté par le carbone C(2) de **D'** est un groupement mésomère accepteur.
- E. L'hybridation  $sp^3$  du carbone C(2) de **D''** empêche la conjugaison de la double liaison  $C=C$  avec la fonction carbonyle  $C=O$ .

### III/ EQUILIBRES ACIDO-BASIQUE, THERMODYNAMIQUE ET OXYDO-REDUCTION

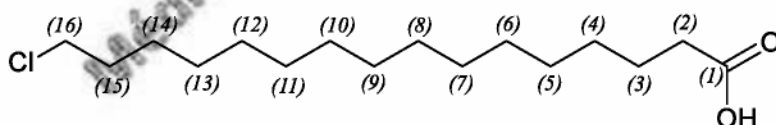
**Question 16 :** On s'intéresse à l'acide palmitique (**PalmH**), de formule  $C_{16}H_{32}O_2$ , un acide gras saturé, et à l'acide acétique (**AcetH**) et à des formes de ces acides portant un atome de chlore. Les structures des deux acides sont montrées ci-dessous :



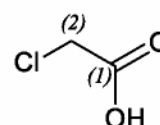
**Acide palmitique PalmH**



**Acide acétique AcetH**



**Acide palmitique PalmH-Cl**



**Acide acétique AcetH-Cl**

Les valeurs de  $pK_a$  de **PalmH** et **AcetH** sont :  $pK_a(\text{PalmH}) = pK_a(\text{AcetH}) = 5$ .

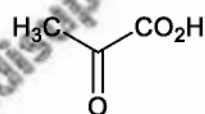
Concernant la molécule de l'acide palmitique **PalmH**, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. **PalmH** est essentiellement dans une conformation éclipsée.
- B. **PalmH** est plus soluble dans l'eau que **AcetH**.
- C. La valeur de  $pK_a(\text{PalmH-Cl})$  est plus élevée que la valeur de  $pK_a(\text{AcetH-Cl})$ .
- D. La valeur de  $pK_a(\text{AcetH-Cl})$  est plus élevée que la valeur de  $pK_a(\text{AcetH})$ .
- E. La forme déprotonée de l'**AcetH-Cl** est stabilisée par l'effet mésomère donneur de l'atome de chlore.

**I/ QUESTIONS DE THERMODYNAMIQUE, CINÉTIQUE ET OXYDO-REDUCTION**

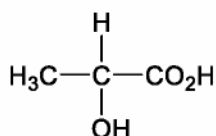
**Partie I.2.**

**Question 4 :** En solution aqueuse les acides pyruvique (**PyrH**) et lactique (**LacH**) ont des valeurs de  $pK_a$  indiquées ci-dessous pour leurs fonctions  $CO_2H$  :



**Acide pyruvique  
PyrH**

$$pK_a (PyrH/Pyr^-) = 2,5$$



**Acide Lactique  
LacH**

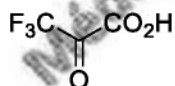
$$pK_a (LacH/Lac^-) = 3,9$$

Benzène :  $C_6H_6$

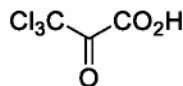


Concernant les acides lactique et pyruvique dans l'eau, laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. L'acide pyruvique est mieux solubilisé dans l'eau que dans un solvant apolaire comme le benzène.
- B. L'acide pyruvique est un acide plus fort que l'acide lactique grâce à l'effet mésomère accepteur de la fonction  $C=O$ .
- C. L'acide **F** ci-dessous présente une valeur de  $pK_a$  inférieure à celle de l'acide pyruvique.



**acide F**



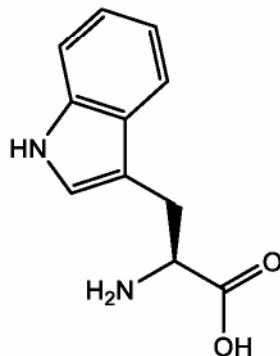
**acide G**

- D. L'acide **F** ci-dessus présente une valeur de  $pK_a$  inférieure à celle de l'acide **G**.
- E. Dans une solution dans l'eau à  $pH = 7$  l'acide **G** est sous forme protonée.

**II/ QUESTIONS DE STEREOCHIMIE ET ATOMISTIQUE**

**Question 11 :** La molécule du tryptophane est représentée ci-dessous.

**Laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?**



**Tryptophane**

- A. Il existe un carbone asymétrique et sa configuration absolue est *R*.
- B. Il existe un carbone asymétrique et sa configuration absolue est *S*.
- C. L'état d'hybridation de l'atome d'azote du cycle est  $sp^2$  et son doublet non liant est dans une orbitale p.
- D. Les cycles sont aromatiques.
- E. Le doublet non liant de l'atome d'azote du cycle est conjugué avec le système  $\pi$ .

**Question 13 :** On s'intéresse à la structure orbitale des électrons de valence de la molécule  $N_2$  ( $N^1-N^2$ ). On donne, dans l'ordre croissant, les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires issues de la combinaison des orbitales atomiques 2s et 2p de chaque atome d'azote :

$$\sigma_s, \sigma_s^*, \pi_x - \pi_y, \sigma_z, \pi_x^* - \pi_y^*, \sigma_z^*$$

**Concernant les orbitales moléculaires de la molécule  $N_2$ , laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?**

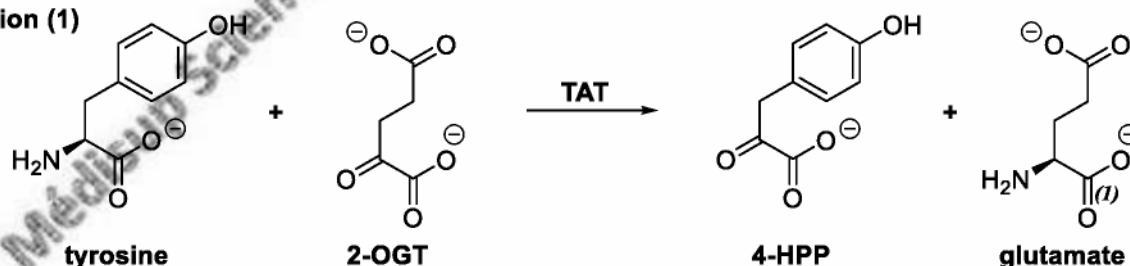
- A. L'indice de liaison de  $N_2$  vaut 2.
- B. L'axe internucléaire est l'axe x.
- C. L'orbitale  $\sigma_z^*$  est issue de la combinaison en phase des deux orbitales  $2p_z(N^1) - 2p_z(N^2)$  atomes  $N^1$  et  $N^2$ .
- D. L'orbitale  $\pi_x$  est issue de la combinaison en phase des deux orbitales  $2p_x(N^1) + 2p_x(N^2)$  des atomes  $N^1$  et  $N^2$ .
- E. L'indice de liaison de la molécule  $N_2$  vaut 3.

### III/ REACTIVITE - CHIMIE ORGANIQUE

#### Partie III.1.

**Question 15 :** On s'intéresse à la transformation enzymatique de la **tyrosine** en **4-HPP**, réalisée dans le foie par l'enzyme *tyrosine aminotransférase* **TAT**, selon l'équation (1) représentée ci-dessous :

**Equation (1)**



On donne pour la **tyrosine** :  $\text{pKa} (\text{RCO}_2\text{H} / \text{RCO}_2^-) = 2,2$   
 $\text{pKa} (\text{RNH}_3^+ / \text{RNH}_2) = 9,11$   
 $\text{pKa} (\text{Ph-OH} / \text{Ph-O}^-) = 10,07$

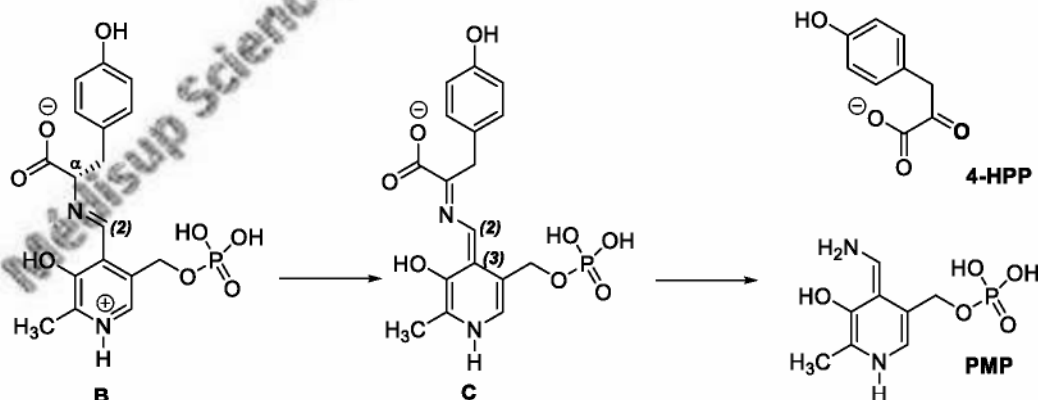
**Concernant l'équation (1), laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. La configuration absolue du carbone asymétrique du **glutamate** est *R*.
- B. On peut déduire de l'équation (1) que le site catalytique de l'enzyme **TAT** est basique ( $\text{pH} > 12$ ).
- C. Dans le **glutamate**, le doublet non liant de l'atome d'azote est conjugué avec la fonction carboxyle  $\text{C}(1)=\text{O}$ .
- D. Si l'on représente la **tyrosine** en projection de Fischer, la fonction amine sera représentée à droite de la chaîne carbonée principale.
- E. La **tyrosine** représentée appartient à la série L.

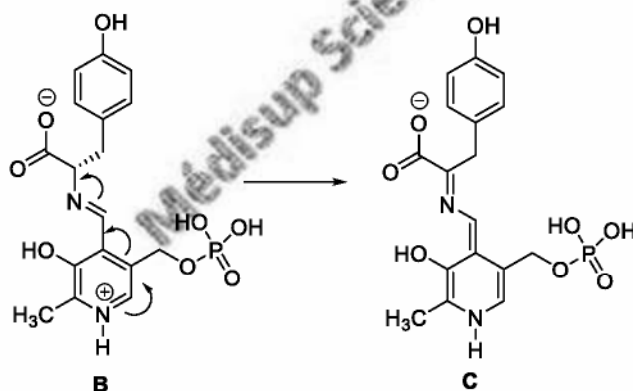
**Question 18 :** On s'intéresse maintenant (équation (3)) aux deux dernières étapes de la réaction de formation du **4-HPP** et du **PMP**, à partir de la molécule **B** obtenue précédemment.

Attention, dans les équations et étapes des réactions décrites, les différents équilibres enzymatiques ne sont pas tous représentés.

Concernant les molécules **B**, **C**, **4-HPP** et **PMP** dans l'équation (3), laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?



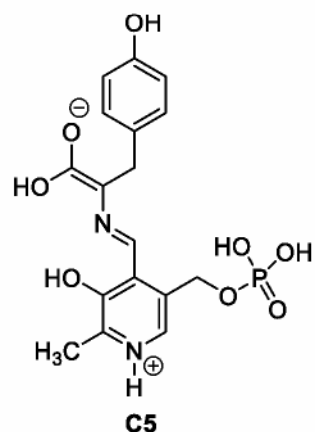
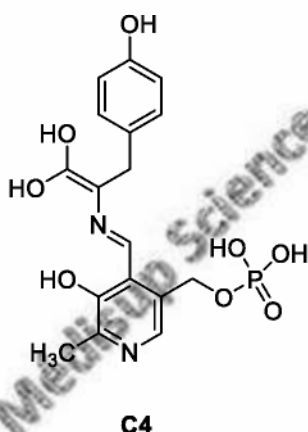
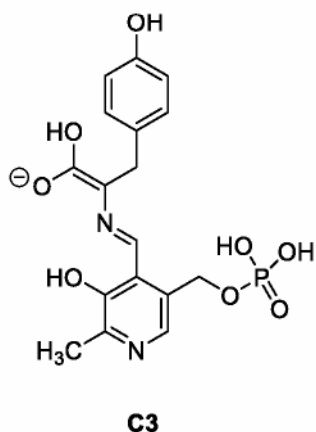
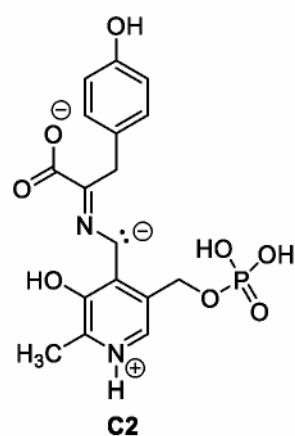
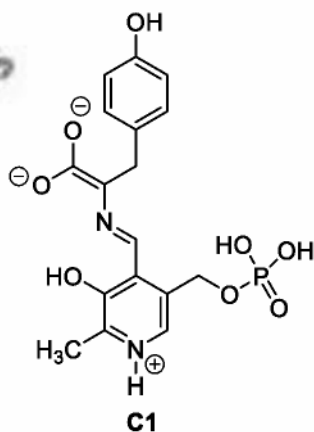
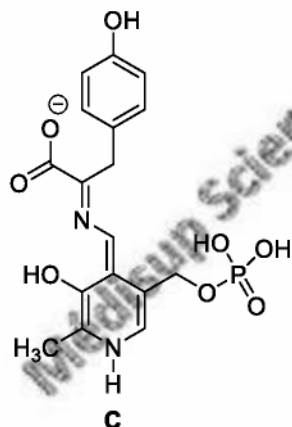
- A. La molécule **C** ne possède qu'un seul cycle aromatique.
- B. Le **PMP** possède un cycle aromatique.
- C. Le passage de la molécule **B** à la molécule **C** suit le réarrangement indiqué ci-dessous :



- D. Le passage de la molécule **B** à la molécule **C** requiert l'emploi d'une base.
- E. La transformation de la molécule **C** en **4-HPP** et **PMP** s'accompagne de la libération d'une molécule d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

**Question 19 :** Pour la molécule C plusieurs structures ou dérivés sont proposés ci-dessous.

**Concernant la molécule C et les structures C1 à C5, laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?**



- A. La molécule **C1** est une forme mésomère de la molécule **C**.
- B. La molécule **C2** est une forme mésomère de la molécule **C**.
- C. La molécule **C3** est une forme tautomère de la molécule **C**.
- D. La molécule **C4** est une forme tautomère de la molécule **C**.
- E. La molécule **C5** est une forme tautomère de la molécule **C**.

ANNALES CLASSEES CORRIGÉES SUPPLEMENTAIRES

UNIVERSITE DE PARIS – Session 2

|   |     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|---|-----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| 1 | 2.2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|---|-----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|

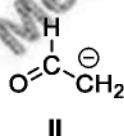
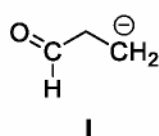
**Question 2 : Concernant la molécule de Propadiène ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ ), laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. Le Propadiène comporte 4 liaisons  $\sigma$  et 4 liaisons  $\pi$ .
- B. Le Propadiène comporte 4 liaisons  $\sigma$  et 2 liaisons  $\pi$ .
- C. Le Propadiène comporte 6 liaisons  $\sigma$  et 2 liaisons  $\pi$ .
- D. Le Propadiène comporte 8 liaisons  $\sigma$ .
- E. Le Propadiène comporte 6 liaisons  $\pi$ .

**Question 3 : Parmi les propositions suivantes, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. L'effet inductif d'un atome d'halogène sur une chaîne alkyle est toujours attracteur.
- B. Si un effet inductif attracteur s'oppose à un effet mésomère donneur, c'est toujours l'effet inductif qui l'emporte.
- C. Un effet inductif concerne uniquement les électrons  $\pi$ .
- D. L'effet inductif du chlore dans la molécule de 1-chloropropane ( $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) provoque l'apparition d'une charge partielle  $\delta^+$  sur chaque carbone.
- E. La polarisation d'une liaison covalente conduit à un effet mésomère donneur.

Dans les questions 4, 5 et 6 on s'intéresse aux carbanions représentés ci-dessous :



**Question 4 : Concernant les carbanions I et II, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. Le carbanion II est plus stable que le carbanion I.
- B. Le carbanion I est stabilisé par l'effet mésomère accepteur de la fonction  $\text{C}=\text{O}$ .
- C. Le carbanion I est stabilisé par l'effet inductif attracteur de la fonction  $\text{C}=\text{O}$ .
- D. Le carbanion II est stabilisé par l'effet mésomère accepteur de la fonction  $\text{C}=\text{O}$ .
- E. Une forme mésomère du carbanion II porte une charge négative sur l'atome d'oxygène de la fonction  $\text{C}=\text{O}$ .

**Question 5 : Concernant les carbanions III et IV, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. Le carbanion IV est plus stable que le carbanion III.
- B. Le carbanion III est un composé aromatique.
- C. L'énergie de résonance ( $E_r$ ) du carbanion III est supérieure à celle du carbanion IV.
- D. Le carbanion IV est stabilisé par mésomérie.
- E. L'atome de carbone chargé négativement dans le carbanion III est hybridé  $sp^2$ .

**Question 6 : Concernant le carbanion V, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. Deux atomes de carbone du carbanion V sont hybridés  $sp^3$ .
- B. Trois atomes de carbone du carbanion V sont hybridés  $sp^2$ .
- C. Le carbanion V est un carbanion primaire.
- D. Si on écrit une forme mésomère du carbanion V, on peut démontrer que la charge négative est répartie sur deux atomes de carbone.
- E. Dans le composé V la double liaison  $C=C$  est un groupement mésomère donneur.

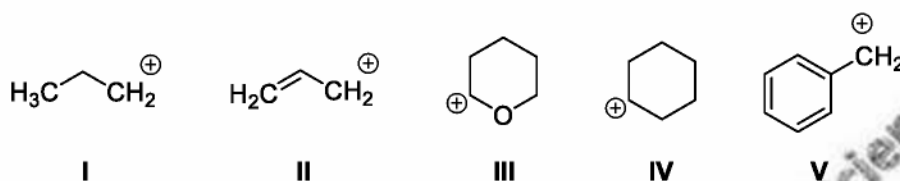
**Question 2 : Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. Le diagramme des orbitales moléculaires de valence de la molécule de Fluor ( $F_2$ ) VCC V VF comporte 18 électrons.
- B. On déduit du diagramme énergétique de la molécule de Fluor ( $F_2$ ) que cette molécule possède un indice de liaison de 1.
- C. L'orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie du diagramme énergétique de la molécule de Fluor ( $F_2$ ) est une orbitale antiliante.
- D. Une orbitale moléculaire  $\sigma$  résulte du recouvrement axial de deux orbitales atomiques.
- E. Une orbitale moléculaire  $\pi$  résulte du recouvrement latéral de deux orbitales p.

**Question 3 : Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. Dans la molécule HF, l'interaction entre les orbitales  $1s(H)$  de l'hydrogène et  $1s(F)$  du fluor est possible du point de vue énergétique.
- B. Dans la molécule HF, un recouvrement entre l'orbitale  $1s(H)$  de l'hydrogène et une orbitale  $2p(F)$  du fluor est possible.
- C. Le diagramme énergétique de la molécule HF comporte 3 orbitales moléculaires non liantes.
- D. On déduit du diagramme orbitalaire de valence de la molécule HF que cette molécule possède un indice de liaison de 4.
- E. Le moment dipolaire de la molécule HF est nul.

Dans les questions 4, 5 et 6 on s'intéresse aux carbocations représentés ci-dessous :



**Question 4 : Concernant les carbocations I et II, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. Le carbocation II est plus stable que le carbocation I.
- B. Le carbocation I est stabilisé par l'effet inductif attracteur de la chaîne alkyle.
- C. Le carbocation I est stabilisé par l'effet mésomère donneur de la chaîne alkyle.
- D. Si on écrit une forme mésomère du carbocation II, on peut démontrer que la charge positive est répartie sur trois atomes de carbone.
- E. Le carbocation II est stabilisé par mésomérie.

**Question 5 : Concernant les carbocations **III** et **IV**, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?**

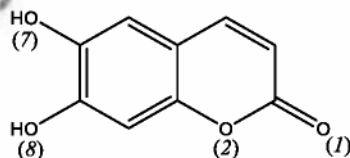
- A. Le carbocation **III** est plus stable que le carbocation **IV**.
- B. Une forme mésomère du carbocation **III** porte une charge positive sur l'atome d'oxygène.
- C. L'atome de carbone chargé positivement du carbocation **IV** est hybridé  $sp$ .
- D. D'après la théorie VSEPR, l'atome d'oxygène du carbocation **III** est  $AL_2E_2$ .
- E. Le carbocation **III** est stabilisé par deux effets inductifs donneur.

**Question 6 : Concernant le carbocation **V**, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. Tous les atomes de carbone du carbocation **V** sont coplanaires.
- B. Tous les atomes de carbone du carbocation **V** sont hybridés  $sp^2$ .
- C. Le carbocation **V** est un carbocation tertiaire.
- D. Si on écrit les formes mésomères du carbocation **V**, on peut amener successivement une charge positive sur trois atomes de carbone du cycle.
- E. Dans le composé **V** le cycle est un groupement mésomère attracteur.

**Question 2 :** La molécule du **7,8-dihydroxo coumarine** est représentée ci-dessous.

Concernant la **7,8-dihydroxo coumarine** laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?



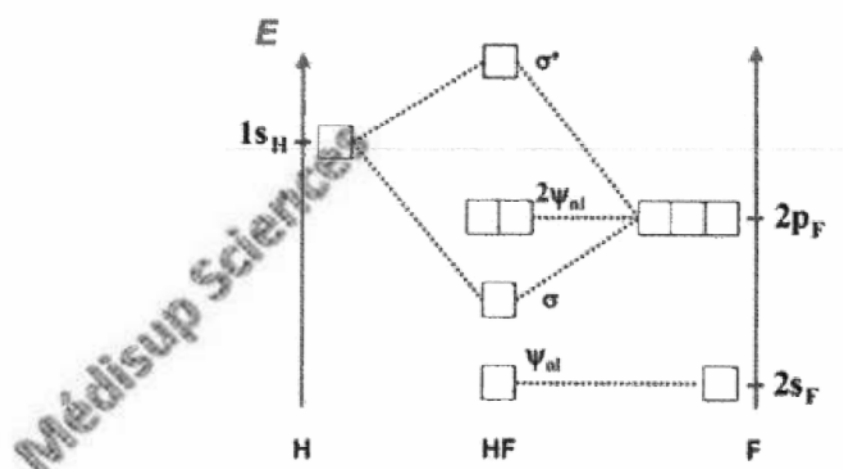
**7,8-dihydroxo coumarine**

- A. Parmi les atomes constitutifs de la 7,8-dihydroxo coumarine, seul l'atome d'oxygène O(1) est hybridé  $sp^2$ .
- B. Tous les atomes d'oxygène de la molécule sont hybridés  $sp^2$ .
- C. Les deux doublets non liants de l'atome d'oxygène O(2) sont dans une orbitale p.
- D. Un doublet non liant de l'atome d'oxygène O(2) est conjugué avec le système  $\pi$  des deux cycles.
- E. La molécule ne possède aucun plan de symétrie et est donc chirale.

**Question 3 :** Laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. D'après la règle de Hund il faut remplir un minimum d'orbitales atomiques de même énergie.
- B. Les électrons impliqués dans une liaison sont les électrons de valence.
- C. Dans une molécule deux électrons peuvent avoir le même état quantique.
- D. Les orbitales atomiques sont décrites par 3 nombres quantiques.
- E. L'électronégativité est liée au niveau d'énergie des orbitales atomiques.

**Question 4 :** Le diagramme de l'orbitale moléculaire de HF est représenté ci-dessous sans les électrons :

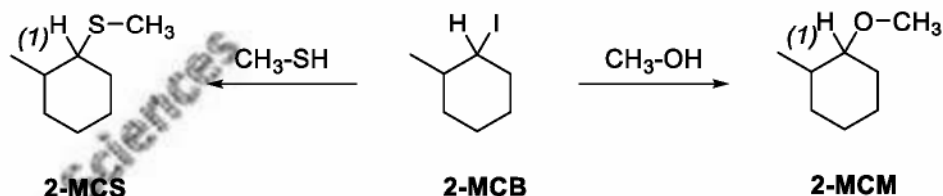


Concernant les orbitales moléculaires de la molécule HF, laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. L'orbitale  $\sigma^*$  présente un fort caractère  $1s_H$ .
- B. L'atome de fluor apporte 7 électrons.
- C. L'orbitale moléculaire  $2\psi_{nl}$  présente deux électrons célibataires.
- D. La densité électronique de liaison  $\sigma$  est plus présente vers l'atome d'hydrogène.
- E. Le moment dipolaire de HF est nul puisque tous les électrons sont impliqués dans une liaison.

**Question 10 :** On s'intéresse à la réaction chimique du **2-MCB** avec du méthanthiol  $\text{CH}_3\text{-SH}$  ou du méthanol  $\text{CH}_3\text{-OH}$  pour former **2-MCS** ou **2-MCM**, respectivement, selon l'équation (6) représentée ci-dessous :

Equation (6)



Données :

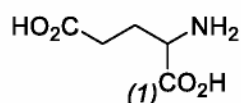
$\text{pK}_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{-OH} / \text{CH}_3\text{-O}^-$  : 15.2

$\text{pK}_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{-SH} / \text{CH}_3\text{-S}^-$  : 10.4

**Concernant l'équation (6), laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?**

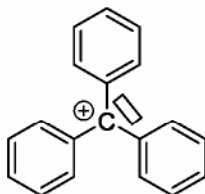
- A.  $\text{CH}_3\text{-SH}$  est un meilleur nucléophile que  $\text{CH}_3\text{-OH}$ .
- B. L'atome de soufre dans  $\text{CH}_3\text{-SH}$  est moins polarisable que l'atome d'oxygène dans  $\text{CH}_3\text{-OH}$ .
- C. Le groupement  $\text{O-CH}_3$  dans **2-MCM** est un meilleur nucléofuge que le groupement  $\text{S-CH}_3$  dans **2-MCS**.
- D. L'atome d'hydrogène  $\text{H}(1)$  de **2-MCS** est moins acide que l'atome d'hydrogène  $\text{H}(1)$  de **2-MCM**.
- E.  $\text{CH}_3\text{-SH}$  est plus acide que  $\text{CH}_3\text{-OH}$ .

**Question 12 :** A propos de la structure de l'acide glutamique, laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?



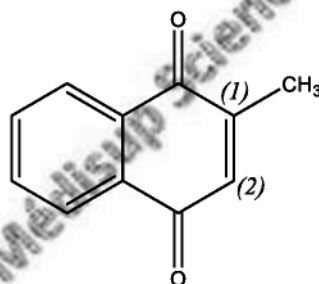
- A. L'atome d'azote de l'acide glutamique est hybridé  $\text{sp}^3$ .
- B. L'atome d'azote de l'acide glutamique est hybridé  $\text{sp}^2$ .
- C. L'atome de carbone d'une fonction acide carboxylique est hybridé  $\text{sp}^2$ .
- D. L'atome de carbone d'une fonction acide carboxylique est hybridé  $\text{sp}$ .
- E. Le doublet non liant de l'atome d'azote est conjugué avec le système  $\pi$  de l'acide carboxylique  $\text{C}(1)\text{O}_2\text{H}$ .

**Question 13 :** A propos de molécule dessinée ci-dessous, laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?



- A. Dans une de ses conformations la molécule est plane
- B. Le carbone chargé positivement est hybridé  $sp^2$ .
- C. Il existe au moins une forme mésomère dont la charge positive est sur l'un des atomes de carbone de l'un des cycles à 6 chaînons.
- D. Il existe au moins une forme mésomère pour laquelle le carbone central ne porte pas de charge électronique.
- E. Cette molécule est un carbocation tertiaire.

**Question 15 :** La ménadione **Q** est une quinone qui est le précurseur biologique de la vitamine K. Sa structure est montrée ci-dessous.



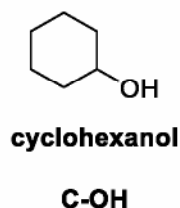
Ménadione (**Q**)

**Concernant la molécule de la ménadione **Q** laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. **Q** est une molécule plane.
- B. **Q** est composé d'un bicyclic aromatique.
- C. Il existe au minimum deux formes tautomères de **Q**.
- D. Il existe une forme mésomère qui présente un carbocation tertiaire.
- E. La double liaison entre les atomes de carbone C(1) et C(2) est de configuration Z.

**Question 20 :** L'acide (2Z)-2-hydroxycinnamique **AHC** comporte deux fonctions acido-basiques avec les valeurs de  $pK_{a1} = 3,9$  et  $pK_{a2} = 10,1$ .

La valeur de  $pK_a$  du couple cyclohexanol/cyclohexanolate (**C-OH/C-O<sup>-</sup>**) est égale à 18.



**Concernant les couples acido-basiques de l'acide AHC dans l'eau, laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. La valeur de  $pK_{a1}$  correspond au couple  $\text{COOH}/\text{COO}^-$ .
- B. Le  $pK_{a1}$  correspond au couple  $\text{PhOH}/\text{PhO}^-$ .
- C. La valeur de  $pK_a$  du couple  $\text{C-OH}/\text{C-O}^-$  est plus élevée que celle du couple  $\text{PhOH}/\text{PhO}^-$  de l'acide **AHC** en raison de la polarisation plus forte de la liaison O-H dans **C-OH**.
- D. La valeur de  $pK_a$  du couple  $\text{PhOH}/\text{PhO}^-$  de **AHC** est plus faible que celle du couple  $\text{C-OH}/\text{C-O}^-$  en raison de la stabilisation de la base conjuguée par résonance.
- E. L'acide **AHC** forme un zwitterion dans l'eau.

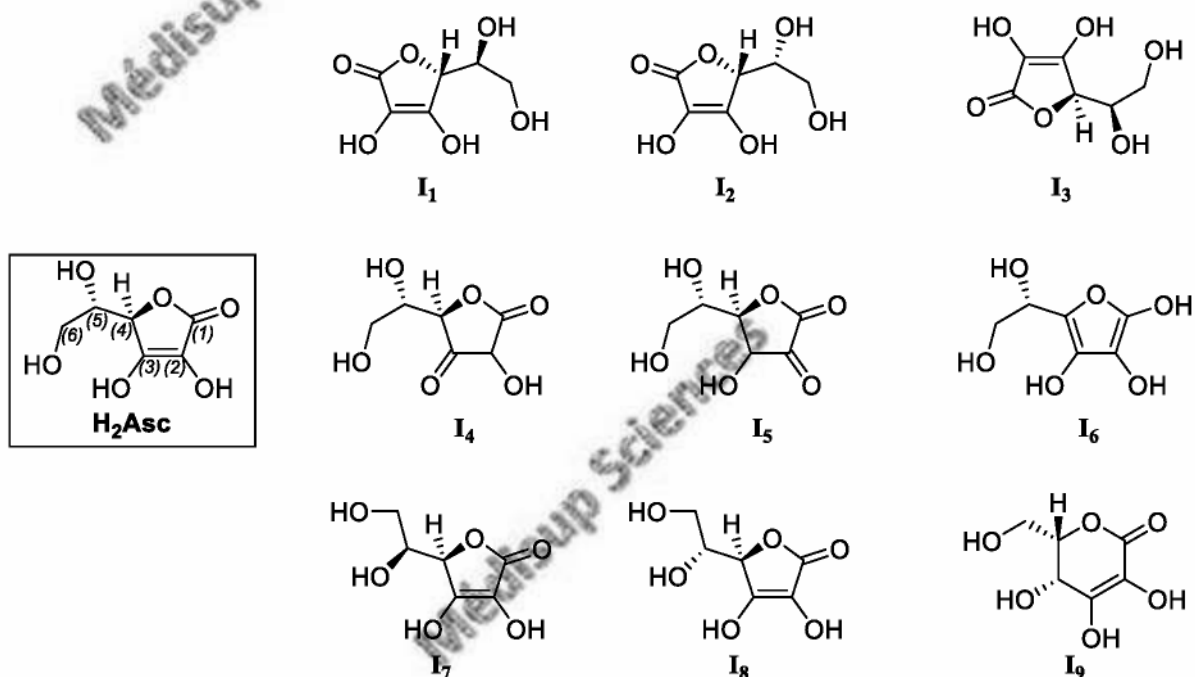
|      |     |      |       |         |        |     |        |
|------|-----|------|-------|---------|--------|-----|--------|
| 1    | 2.2 | 1    | H     | 1.0079  | 2      | He  | 4.0026 |
| 3    | 1.0 | 4    | Li    | 6.941   | 5      | Be  | 9.0122 |
| 11   | 0.9 | 12   | Na    | 22.990  | 13     | Mg  | 24.305 |
| 19   | 0.8 | 20   | K     | 39.098  | 21     | Ca  | 40.078 |
| 37   | 0.8 | 38   | Rb    | 85.468  | 39     | Sr  | 87.62  |
| 55   | 0.7 | 56   | Cs    | 132.91  | 57-71  | Ba  | 137.33 |
| 87   | 0.7 | 88   | Fr    | (223)   | 89-103 | Ra  | (226)  |
| 21   | 1.3 | 22   | Sc    | 44.956  | 23     | Ti  | 47.867 |
| 39   | 1.2 | 40   | Y     | 88.906  | 41     | Zr  | 91.224 |
| 57   | 0.7 | 58   | La-Lu | 138.905 | 59     | Hf  | 178.49 |
| 73   | 1.3 | 74   | Ta    | 180.95  | 75     | W   | 183.84 |
| 89   | 0.7 | 90   | Ac-Lr | 150.36  | 91     | Re  | 186.21 |
| 105  | 0.7 | 106  | Db    | (261)   | 107    | Sg  | (266)  |
| 121  | 0.7 | 122  | Uu    | (289)   | 123    | Uut | (294)  |
| 137  | 0.7 | 138  | Uuh   | (315)   | 139    | Uuq | (320)  |
| 153  | 0.7 | 154  | Uub   | (361)   | 155    | Uub | (366)  |
| 169  | 0.7 | 170  | Uut   | (411)   | 171    | Uut | (416)  |
| 185  | 0.7 | 186  | Uuq   | (461)   | 187    | Uuq | (466)  |
| 201  | 0.7 | 202  | Uub   | (511)   | 203    | Uub | (516)  |
| 217  | 0.7 | 218  | Uut   | (561)   | 219    | Uut | (566)  |
| 233  | 0.7 | 234  | Uuq   | (611)   | 235    | Uuq | (616)  |
| 251  | 0.7 | 252  | Uub   | (661)   | 253    | Uub | (666)  |
| 269  | 0.7 | 270  | Uut   | (711)   | 271    | Uut | (716)  |
| 285  | 0.7 | 286  | Uuq   | (761)   | 287    | Uuq | (766)  |
| 301  | 0.7 | 302  | Uub   | (811)   | 303    | Uub | (816)  |
| 317  | 0.7 | 318  | Uut   | (861)   | 319    | Uut | (866)  |
| 333  | 0.7 | 334  | Uuq   | (911)   | 335    | Uuq | (916)  |
| 351  | 0.7 | 352  | Uub   | (961)   | 353    | Uub | (966)  |
| 369  | 0.7 | 370  | Uut   | (1011)  | 371    | Uut | (1016) |
| 385  | 0.7 | 386  | Uuq   | (1061)  | 387    | Uuq | (1066) |
| 401  | 0.7 | 402  | Uub   | (1111)  | 403    | Uub | (1116) |
| 417  | 0.7 | 418  | Uut   | (1161)  | 419    | Uut | (1166) |
| 433  | 0.7 | 434  | Uuq   | (1211)  | 435    | Uuq | (1216) |
| 451  | 0.7 | 452  | Uub   | (1261)  | 453    | Uub | (1266) |
| 469  | 0.7 | 470  | Uut   | (1311)  | 471    | Uut | (1316) |
| 485  | 0.7 | 486  | Uuq   | (1361)  | 487    | Uuq | (1366) |
| 501  | 0.7 | 502  | Uub   | (1411)  | 503    | Uub | (1416) |
| 517  | 0.7 | 518  | Uut   | (1461)  | 519    | Uut | (1466) |
| 533  | 0.7 | 534  | Uuq   | (1511)  | 535    | Uuq | (1516) |
| 551  | 0.7 | 552  | Uub   | (1561)  | 553    | Uub | (1566) |
| 569  | 0.7 | 570  | Uut   | (1611)  | 571    | Uut | (1616) |
| 585  | 0.7 | 586  | Uuq   | (1661)  | 587    | Uuq | (1666) |
| 601  | 0.7 | 602  | Uub   | (1711)  | 603    | Uub | (1716) |
| 617  | 0.7 | 618  | Uut   | (1761)  | 619    | Uut | (1766) |
| 633  | 0.7 | 634  | Uuq   | (1811)  | 635    | Uuq | (1816) |
| 651  | 0.7 | 652  | Uub   | (1861)  | 653    | Uub | (1866) |
| 669  | 0.7 | 670  | Uut   | (1911)  | 671    | Uut | (1916) |
| 685  | 0.7 | 686  | Uuq   | (1961)  | 687    | Uuq | (1966) |
| 701  | 0.7 | 702  | Uub   | (2011)  | 703    | Uub | (2016) |
| 717  | 0.7 | 718  | Uut   | (2061)  | 719    | Uut | (2066) |
| 733  | 0.7 | 734  | Uuq   | (2111)  | 735    | Uuq | (2116) |
| 751  | 0.7 | 752  | Uub   | (2161)  | 753    | Uub | (2166) |
| 769  | 0.7 | 770  | Uut   | (2211)  | 771    | Uut | (2216) |
| 785  | 0.7 | 786  | Uuq   | (2261)  | 787    | Uuq | (2266) |
| 801  | 0.7 | 802  | Uub   | (2311)  | 803    | Uub | (2316) |
| 817  | 0.7 | 818  | Uut   | (2361)  | 819    | Uut | (2366) |
| 833  | 0.7 | 834  | Uuq   | (2411)  | 835    | Uuq | (2416) |
| 851  | 0.7 | 852  | Uub   | (2461)  | 853    | Uub | (2466) |
| 869  | 0.7 | 870  | Uut   | (2511)  | 871    | Uut | (2516) |
| 885  | 0.7 | 886  | Uuq   | (2561)  | 887    | Uuq | (2566) |
| 901  | 0.7 | 902  | Uub   | (2611)  | 903    | Uub | (2616) |
| 917  | 0.7 | 918  | Uut   | (2661)  | 919    | Uut | (2666) |
| 933  | 0.7 | 934  | Uuq   | (2711)  | 935    | Uuq | (2716) |
| 951  | 0.7 | 952  | Uub   | (2761)  | 953    | Uub | (2766) |
| 969  | 0.7 | 970  | Uut   | (2811)  | 971    | Uut | (2816) |
| 985  | 0.7 | 986  | Uuq   | (2861)  | 987    | Uuq | (2866) |
| 1001 | 0.7 | 1002 | Uub   | (2911)  | 1003   | Uub | (2916) |
| 1017 | 0.7 | 1018 | Uut   | (2961)  | 1019   | Uut | (2966) |
| 1033 | 0.7 | 1034 | Uuq   | (3011)  | 1035   | Uuq | (3016) |
| 1051 | 0.7 | 1052 | Uub   | (3061)  | 1053   | Uub | (3066) |
| 1069 | 0.7 | 1070 | Uut   | (3111)  | 1071   | Uut | (3116) |
| 1085 | 0.7 | 1086 | Uuq   | (3161)  | 1087   | Uuq | (3166) |
| 1101 | 0.7 | 1102 | Uub   | (3211)  | 1103   | Uub | (3216) |
| 1117 | 0.7 | 1118 | Uut   | (3261)  | 1119   | Uut | (3266) |
| 1133 | 0.7 | 1134 | Uuq   | (3311)  | 1135   | Uuq | (3316) |
| 1151 | 0.7 | 1152 | Uub   | (3361)  | 1153   | Uub | (3366) |
| 1169 | 0.7 | 1170 | Uut   | (3411)  | 1171   | Uut | (3416) |
| 1185 | 0.7 | 1186 | Uuq   | (3461)  | 1187   | Uuq | (3466) |
| 1201 | 0.7 | 1202 | Uub   | (3511)  | 1203   | Uub | (3516) |
| 1217 | 0.7 | 1218 | Uut   | (3561)  | 1219   | Uut | (3566) |
| 1233 | 0.7 | 1234 | Uuq   | (3611)  | 1235   | Uuq | (3616) |
| 1251 | 0.7 | 1252 | Uub   | (3661)  | 1253   | Uub | (3666) |
| 1269 | 0.7 | 1270 | Uut   | (3711)  | 1271   | Uut | (3716) |
| 1285 | 0.7 | 1286 | Uuq   | (3761)  | 1287   | Uuq | (3766) |
| 1301 | 0.7 | 1302 | Uub   | (3811)  | 1303   | Uub | (3816) |
| 1317 | 0.7 | 1318 | Uut   | (3861)  | 1319   | Uut | (3866) |
| 1333 | 0.7 | 1334 | Uuq   | (3911)  | 1335   | Uuq | (3916) |
| 1351 | 0.7 | 1352 | Uub   | (3961)  | 1353   | Uub | (3966) |
| 1369 | 0.7 | 1370 | Uut   | (4011)  | 1371   | Uut | (4016) |
| 1385 | 0.7 | 1386 | Uuq   | (4061)  | 1387   | Uuq | (4066) |
| 1401 | 0.7 | 1402 | Uub   | (4111)  | 1403   | Uub | (4116) |
| 1417 | 0.7 | 1418 | Uut   | (4161)  | 1419   | Uut | (4166) |
| 1433 | 0.7 | 1434 | Uuq   | (4211)  | 1435   | Uuq | (4216) |
| 1451 | 0.7 | 1452 | Uub   | (4261)  | 1453   | Uub | (4266) |
| 1469 | 0.7 | 1470 | Uut   | (4311)  | 1471   | Uut | (4316) |
| 1485 | 0.7 | 1486 | Uuq   | (4361)  | 1487   | Uuq | (4366) |
| 1501 | 0.7 | 1502 | Uub   | (4411)  | 1503   | Uub | (4416) |
| 1517 | 0.7 | 1518 | Uut   | (4461)  | 1519   | Uut | (4466) |
| 1533 | 0.7 | 1534 | Uuq   | (4511)  | 1535   | Uuq | (4516) |
| 1551 | 0.7 | 1552 | Uub   | (4561)  | 1553   | Uub | (4566) |
| 1569 | 0.7 | 1570 | Uut   | (4611)  | 1571   | Uut | (4616) |
| 1585 | 0.7 | 1586 | Uuq   | (4661)  | 1587   | Uuq | (4666) |
| 1601 | 0.7 | 1602 | Uub   | (4711)  | 1603   | Uub | (4716) |
| 1617 | 0.7 | 1618 | Uut   | (4761)  | 1619   | Uut | (4766) |
| 1633 | 0.7 | 1634 | Uuq   | (4811)  | 1635   | Uuq | (4816) |
| 1651 | 0.7 | 1652 | Uub   | (4861)  | 1653   | Uub | (4866) |
| 1669 | 0.7 | 1670 | Uut   | (4911)  | 1671   | Uut | (4916) |
| 1685 | 0.7 | 1686 | Uuq   | (4961)  | 1687   | Uuq | (4966) |
| 1701 | 0.7 | 1702 | Uub   | (5011)  | 1703   | Uub | (5016) |
| 1717 | 0.7 | 1718 | Uut   | (5061)  | 1719   | Uut | (5066) |
| 1733 | 0.7 | 1734 | Uuq   | (5111)  | 1735   | Uuq | (5116) |
| 1751 | 0.7 | 1752 | Uub   | (5161)  | 1753   | Uub | (5166) |
| 1769 | 0.7 | 1770 | Uut   | (5211)  | 1771   | Uut | (5216) |
| 1785 | 0.7 | 1786 | Uuq   | (5261)  | 1787   | Uuq | (5266) |
| 1801 | 0.7 | 1802 | Uub   | (5311)  | 1803   | Uub | (5316) |
| 1817 | 0.7 | 1818 | Uut   | (5361)  | 1819   | Uut | (5366) |
| 1833 | 0.7 | 1834 | Uuq   | (5411)  | 1835   | Uuq | (5416) |
| 1851 | 0.7 | 1852 | Uub   | (5461)  | 1853   | Uub | (5466) |
| 1869 | 0.7 | 1870 | Uut   | (5511)  | 1871   | Uut | (5516) |
| 1885 | 0.7 | 1886 | Uuq   | (5561)  | 1887   | Uuq | (5566) |
| 1901 | 0.7 | 1902 | Uub   | (5611)  | 1903   | Uub | (5616) |
| 1917 | 0.7 | 1918 | Uut   | (5661)  | 1919   | Uut | (5666) |
| 1933 | 0.7 | 1934 | Uuq   | (5711)  | 1935   | Uuq | (5716) |
| 1951 | 0.7 | 1952 | Uub   | (5761)  | 1953   | Uub | (5766) |
| 1969 | 0.7 | 1970 | Uut   | (5811)  | 1971   | Uut | (5816) |
| 1985 | 0.7 | 1986 | Uuq   | (5861)  | 1987   | Uuq | (5866) |
| 2001 | 0.7 | 2002 | Uub   | (5911)  | 2003   | Uub | (5916) |
| 2017 | 0.7 | 2018 | Uut   | (5961)  | 2019   | Uut | (5966) |
| 2033 | 0.7 | 2034 | Uuq   | (6011)  | 2035   | Uuq | (6016) |
| 2051 | 0.7 | 2052 | Uub   | (6061)  | 2053   | Uub | (6066) |
| 2069 | 0.7 | 2070 | Uut   | (6111)  | 2071   | Uut | (6116) |
| 2085 | 0.7 | 2086 | Uuq   | (6161)  | 2087   | Uuq | (6166) |
| 2101 | 0.7 | 2102 | Uub   | (6211)  | 2103   | Uub | (6216) |
| 2117 | 0.7 | 2118 | Uut   | (6261)  | 2119   | Uut | (6266) |
| 2133 | 0.7 | 2134 | Uuq   | (6311)  | 2135   | Uuq | (6316) |
| 2151 | 0.7 | 2152 | Uub   | (6361)  | 2153   | Uub | (6366) |
| 2169 | 0.7 | 2170 | Uut   | (6411)  | 2171   | Uut | (6416) |
| 2185 | 0.7 | 2186 | Uuq   | (6461)  | 2187   | Uuq | (6466) |
| 2201 | 0.7 | 2202 | Uub   | (6511)  | 2203   | Uub | (6516) |
| 2217 | 0.7 | 2218 | Uut   | (6561)  | 2219   | Uut | (6566) |
| 2233 | 0.7 | 2234 | Uuq   | (6611)  | 2235   | Uuq | (6616) |
| 2251 | 0.7 | 2252 | Uub   | (6661)  | 2253   | Uub | (6666) |
| 2269 | 0.7 | 2270 | Uut   | (6711)  | 2271   | Uut | (6716) |
| 2285 | 0.7 | 2286 | Uuq   | (6761)  | 2287   | Uuq | (6766) |
| 2301 | 0.7 | 2302 | Uub   | (6811)  | 2303   | Uub | (6816) |
| 2317 | 0.7 | 2318 | Uut   | (6861)  | 2319   | Uut | (6866) |
| 2333 | 0.7 | 2334 | Uuq   | (6911)  | 2335   | Uuq | (6916) |
| 2351 | 0.7 | 2352 | Uub   | (6961)  | 2353   | Uub | (6966) |
| 2369 | 0.7 | 2370 | Uut   | (7011)  | 2371   | Uut | (7016) |
| 2385 | 0.7 | 2386 | Uuq   | (7061)  | 2387   | Uuq | (7066) |
| 2401 | 0.7 | 2402 | Uub   | (7111)  | 2403   | Uub | (7116) |
| 2417 | 0.7 | 2418 | Uut   | (7161)  | 2419   | Uut | (7166) |
| 2433 | 0.7 | 2434 | Uuq   | (7211)  | 2435   | Uuq | (7216) |
| 2451 | 0.7 | 2452 | Uub   | (7261)  | 2453   | Uub | (7266) |
| 2469 | 0.7 | 2470 | Uut   | (7311)  | 2471   | Uut | (7316) |
| 2485 | 0.7 | 2486 | Uuq   | (7361)  | 2487   | Uuq | (7366) |
| 2501 | 0.7 | 2502 | Uub   | (7411)  | 2503   | Uub | (7416) |
| 2517 | 0.7 | 2518 | Uut   | (7461)  | 2519   | Uut | (7466) |
| 2533 | 0.7 | 2534 | Uuq   | (7511)  | 2535   | Uuq | (7516) |
| 2551 | 0.7 | 2552 | Uub   | (7561)  | 2553   | Uub | (7566) |
| 2569 | 0.7 | 2570 | Uut   | (7611)  | 2571   | Uut | (7616) |
| 2585 | 0.7 | 2586 | Uuq   | (7661)  | 2587   | Uuq | (7666) |
| 2601 | 0.7 | 2602 | Uub   | (7711)  | 2603   | Uub | (7716) |
| 2617 | 0.7 | 2618 | Uut   | (7761)  | 2619   | Uut | (7766) |
| 2633 | 0.7 | 2634 | Uuq   | (7811)  | 2635   | Uuq | (7816) |
| 2651 | 0.7 | 2652 | Uub   | (7861)  | 2653   | Uub | (7866) |
| 2669 | 0.7 | 2670 | Uut   | (7911)  | 2671   | Uut | (7916) |
| 2685 | 0.7 | 2686 | Uuq   | (7961)  | 2687   | Uuq | (7966) |
| 2701 | 0.7 | 2702 | Uub   | (8011)  | 2703   | Uub | (8016) |
| 2717 |     |      |       |         |        |     |        |

## INTRODUCTION

On s'intéresse à l'étude de l'acide ascorbique **H<sub>2</sub>Asc**, sa structure, sa synthèse et sa réactivité.

## I/ ETUDE STEREOCHIMIQUE DE L'ACIDE ASCORBIQUE H<sub>2</sub>Asc

Dans le schéma ci-après sont représentés une forme de l'acide ascorbique (**H<sub>2</sub>Asc**) et certains de ses isomères (**I<sub>1</sub>** à **I<sub>9</sub>**).

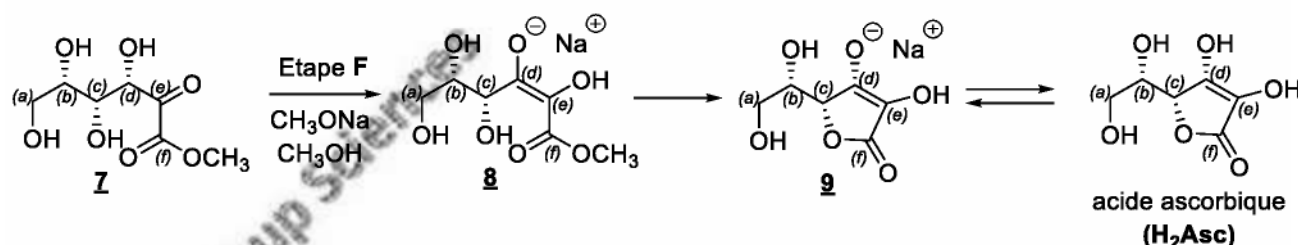


**Question 2 : A propos de l'acide ascorbique (H<sub>2</sub>Asc) et des isomères I<sub>4</sub> à et I<sub>9</sub>, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**

- A) Les composés **I<sub>4</sub>** et **I<sub>5</sub>** sont des tautomères de **H<sub>2</sub>Asc**.
- B) Le composé **I<sub>6</sub>** est une forme mésomère de **H<sub>2</sub>Asc**.
- C) Le composé **I<sub>7</sub>** est un conformère de **H<sub>2</sub>Asc**.
- D) Le composé **I<sub>8</sub>** est un conformère de **H<sub>2</sub>Asc**.
- E) Le composé **I<sub>9</sub>** est un diastéréoisomère de **H<sub>2</sub>Asc**.

## II/ SYNTHÈSE DE L'ACIDE ASCORBIQUE H<sub>2</sub>Asc

Le composé **6** est transformé en composé **7** (réaction non-discutée ici). L'étape F et la fin de la synthèse de l'acide ascorbique (H<sub>2</sub>Asc) sont schématisées ci-dessous :

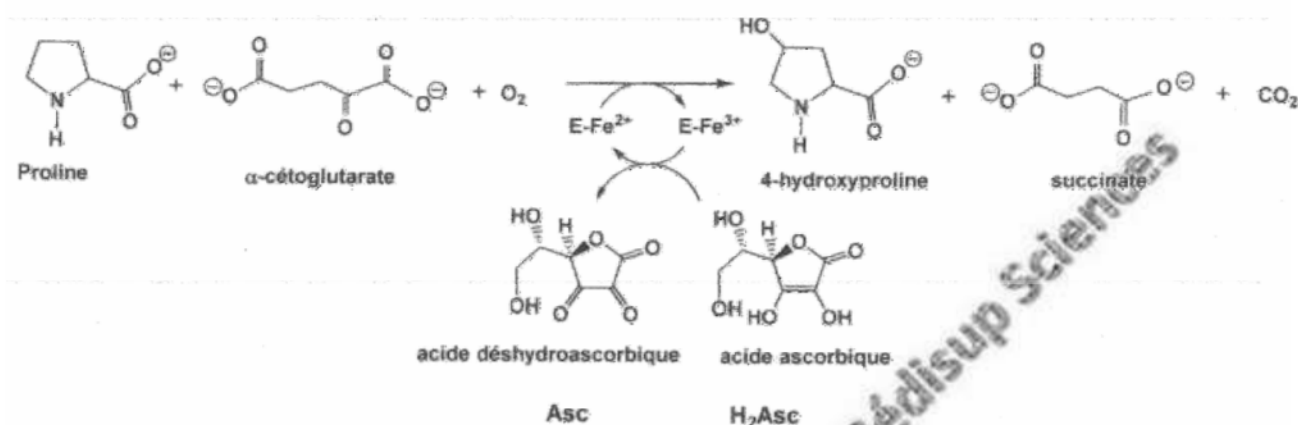


**Question 7 : Concernant l'étape F et l'étape de cyclisation finale, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**

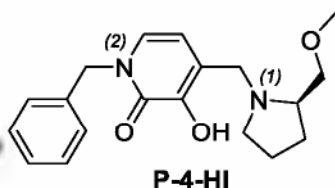
- A) L'étape F met en jeu, entre autres, une tautomérie céto-énolique.
- B) Il est possible d'écrire une forme mésomère de **8** faisant apparaître une charge négative sur l'atome d'oxygène porté par l'atome de carbone C(e).
- C) Il est possible d'écrire une forme mésomère de **8** faisant apparaître une charge négative sur l'un des atomes d'oxygène porté par l'atome de carbone C(f).
- D) Les atomes de carbone C(c), C(d), C(e) et C(f) du composé **8** sont dans le même plan.
- E) Les atomes de carbone C(c), C(d), C(e) et C(f) du composé **9** sont dans le même plan.

## III/ ETUDE D'ENZYMES H<sub>2</sub>Asc DÉPENDANTES

Dans cette partie, on s'intéresse à l'interaction de l'acide ascorbique avec la *proline-4-hydroxylase*, une enzyme à fer catalysant l'hydroxylation régiosélective de la proline en position 4.



Le composé **P-4-HI** récemment breveté, est un inhibiteur de la *proline-4-hydroxylase*. Quelques étapes de sa synthèse sont discutées ci-après.

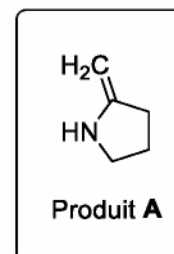
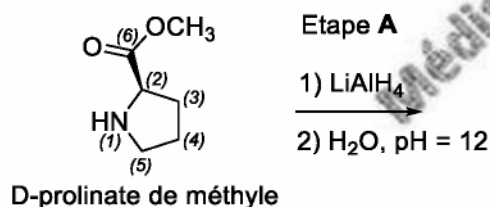


**Question 11 : Concernant la molécule P-4-HI, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**

- A) Les deux atomes d'azote ont le même état d'hybridation.
- B) On peut écrire des formes mésomères de cette molécule en délocalisant le doublet non liant de l'atome d'azote N(2).
- C) Les deux doublets non liants de l'atome d'oxygène du groupement C=O se trouvent dans des orbitales moléculaires  $sp^2$ .
- D) Les trois cycles sont aromatiques.
- E) Seuls deux cycles sont aromatiques.

La synthèse de **P-4-HI** commence par la transformation A ci-après :

On rappelle que les valeurs de  $pK_a$  des couples ammonium / amine sont généralement supérieures à 8.



**Question 12 : Concernant le D-prolinate de méthyle, le D-prolinol et le produit A, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**

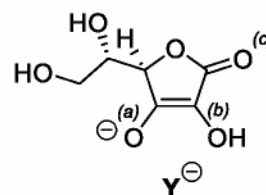
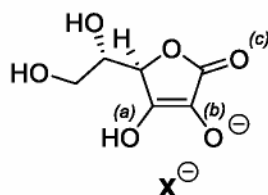
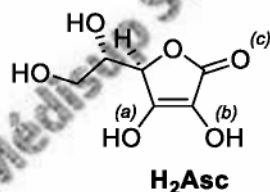
- A) L'atome d'azote N(1) du **D-prolinate de méthyle** est plus basique que celui du **D-prolinol** à cause de sa conjugaison avec la fonction ester.
- B) Le produit A peut être obtenu par déshydratation du **D-prolinol** selon une élimination de type E1.
- C) Le produit A peut être obtenu par déshydratation du **D-prolinol** selon une élimination de type E2 en présence d'une base très forte ( $pK_a < 30$ ).
- D) A  $pH < 2$ , la fonction amine du **D-prolinate de méthyle** perd son caractère nucléophile.
- E) L'atome d'azote du **D-prolinol** est plus basique que celui de produit A.

**V/ ANALYSE DE COMPRIMÉS DE VITAMINE C**

Les comprimés de vitamine C achetés à la pharmacie contiennent généralement un mélange d'acide ascorbique **H<sub>2</sub>Asc** et d'ascorbate de sodium **HAsc<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>**.

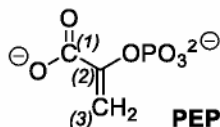
L'acide ascorbique H<sub>2</sub>Asc est un diacide faible ( $pK_{a1} = 4$  ;  $pK_{a2} = 12$ ).

**Question 23 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant les espèces X<sup>-</sup>, Y<sup>-</sup> et HAsc<sup>-</sup> ?**



- A) X<sup>-</sup> et Y<sup>-</sup> sont deux formes mésomères de la même molécule.
- B) Il est possible d'écrire une forme mésomère de Y<sup>-</sup> où l'atome d'oxygène O(b) porte une charge négative.
- C) Il est possible d'écrire une forme mésomère de Y<sup>-</sup> où l'atome d'oxygène O(c) porte une charge négative.
- D) La charge négative est plus dispersée dans Y<sup>-</sup> que dans X<sup>-</sup>.
- E) La structure X<sup>-</sup> correspond à la base conjuguée (HAsc<sup>-</sup>) de l'acide ascorbique (H<sub>2</sub>Asc).

**Question 25 : A propos de la structure de PEP ci-dessous, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**



- A) Il est possible d'écrire une forme mésomère présentant une charge négative sur l'atome du carbone C(3).
- B) Il est possible d'écrire une forme mésomère présentant une charge positive sur l'atome du carbone C(3).
- C) L'atome de carbone C(1) porte deux atomes d'oxygène non équivalents.
- D) Le système  $\pi$  de C(2)-C(3) est conjugué avec la fonction carboxyle C(1)O<sub>2</sub><sup>-</sup>.
- E) Aucune de ces propositions n'est correcte.

|                                                                 |                                                                                                                                       |
|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                 |                                                                                                                                       |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C-NH <sub>2</sub> | Tris-NH <sub>2</sub>                                                                                                                  |
|                                                                 | pK <sub>a</sub> (TrisNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> / TrisNH <sub>2</sub> ) = 8,3<br>M(Tris-NH <sub>2</sub> ) = 121 g.mol <sup>-1</sup> |

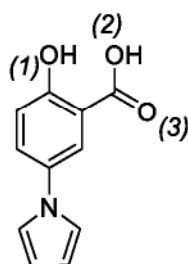
On peut déterminer la concentration en **ATP** par spectrophotométrie en travaillant à pH = 8,1 imposé par une solution tampon de concentration  $48 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  que l'on peut préparer à partir de trishydroxyméthylaminométhane Tris-NH<sub>2</sub>.

**Question 35 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant les données physico-chimiques comparées de Tris-NH<sub>2</sub> et de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C-NH<sub>2</sub> ?**

- A) On peut prévoir que la température d'ébullition de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C-NH<sub>2</sub> est inférieure à celle de Tris-NH<sub>2</sub>.
- B) On peut prévoir que la solubilité dans l'eau de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C-NH<sub>2</sub> est inférieure à celle de Tris-NH<sub>2</sub>.
- C) pK<sub>a</sub>((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>/(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C-NH<sub>2</sub>) < pK<sub>a</sub>(TrisNH<sub>3</sub><sup>+</sup>/TrisNH<sub>2</sub>) en raison de l'effet mésomère donneur du groupement OH.
- D) pK<sub>a</sub>((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>/(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C-NH<sub>2</sub>) < pK<sub>a</sub>(TrisNH<sub>3</sub><sup>+</sup>/TrisNH<sub>2</sub>) en raison de l'effet inductif donneur du groupement OH.
- E) pK<sub>a</sub>((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>/(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C-NH<sub>2</sub>) > pK<sub>a</sub>(TrisNH<sub>3</sub><sup>+</sup>/TrisNH<sub>2</sub>) en raison de l'effet inductif attracteur du groupement OH.

**V/ ETUDE D'INHIBITEURS DE LA PK**

La molécule **I** montrée ci-après est un analogue d'un inhibiteur de la **PK** :

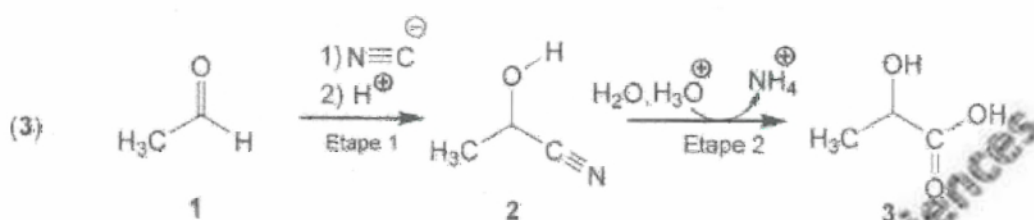


**I**

**Question 42 : A propos de la structure de l'analogue **I**, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**

- A) Le doublet d'électrons non liant de l'atome d'azote est dans une orbitale  $sp^3$ .
- B) **I** est un composé aromatique à 18 électrons.
- C) Une des formes mésomères représentatives de **I** présente une séparation de charge avec la charge positive localisée sur l'atome d'oxygène O(1) et une charge négative localisée dans le cycle à cinq atomes.
- D) Une des formes mésomères représentatives de **I** présente une séparation de charge avec la charge positive localisée sur l'atome d'oxygène O(1) et une charge négative localisée dans le cycle à six atomes.
- E) Les trois atomes d'oxygènes sont dans le même plan.

Une synthèse alternative de l'acide lactique commence par la réaction **(3)** ci-après :



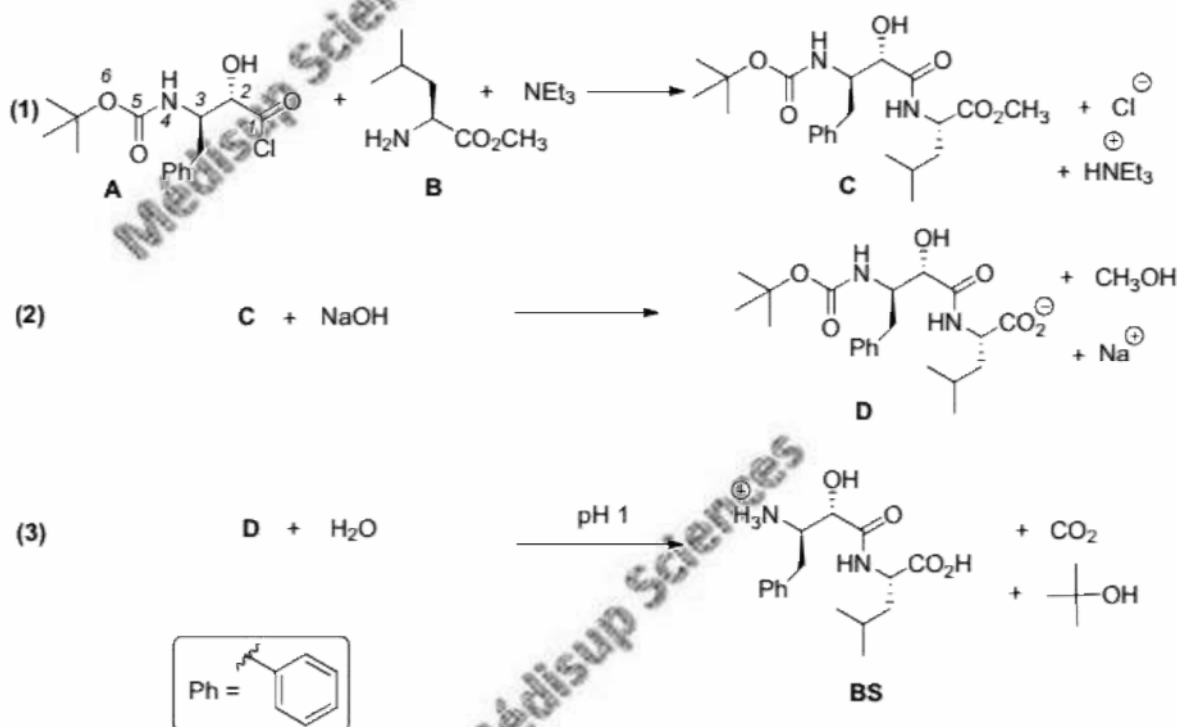
**Question 50 : Concernant l'étape 1 de la réaction (3), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**

- A) La transformation, est une réaction d'addition électrophile.
- B) Le centre électrophile impliqué subit un changement d'hybridation.
- C) L'atome de carbone du nucléophile impliqué subit un changement d'état d'hybridation.
- D) Dans l'ion  $CN^-$ , l'atome d'azote a six électrons de valence.
- E) Le doublet non liant de l'atome de carbone de l'ion  $CN^-$  est dans une orbitale p.

### III/ ETUDE D'INHIBITEURS DE L'ENZYME $LTA_4H$

#### A/ Synthèse de la bestatine

La bestatine (BS) est un inhibiteur d'aminopeptidase. Cette molécule peut être synthétisée à partir du composé A en trois étapes notées (1), (2) et (3) schématisées ci-après :

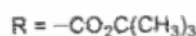
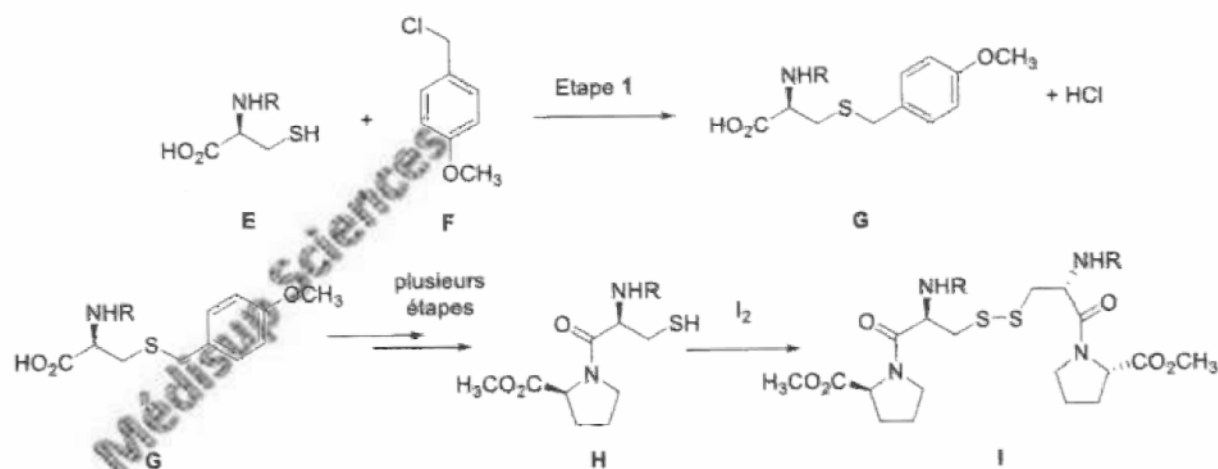


**Question 15 : A propos de la séquence réactionnelle ci-dessus, quelle est la (ou quelles sont les) proposition(s) exacte(s) ?**

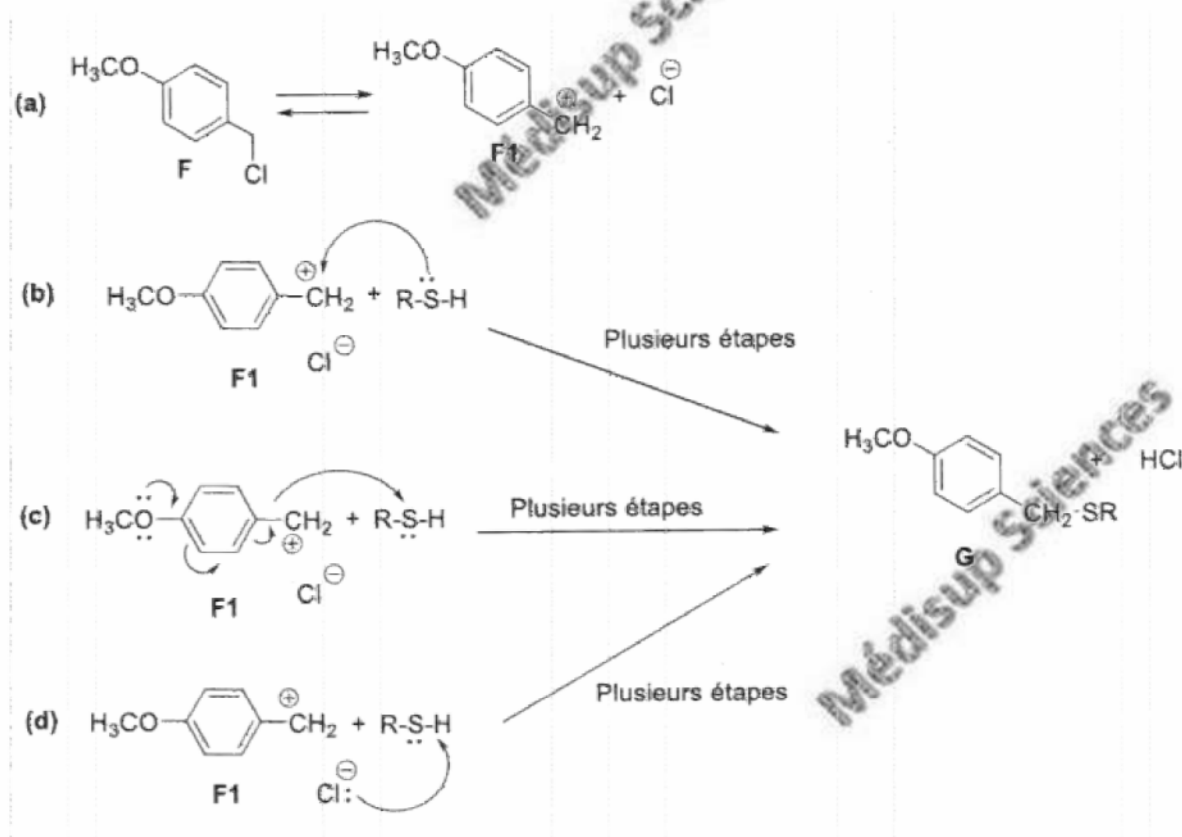
- A) Les effets mésomères donneur des atomes d'azote et d'oxygène N(4) et O(6) rendent le carbone C(5) moins électrophile que le carbone C(1) dans la molécule A.
- B) L'effet mésomère donneur de l'atome de chlore rend le carbone C(1) plus électrophile que le carbone C(5) dans la molécule A.
- C) La soude (NaOH) dans l'étape (2) joue uniquement le rôle de base.
- D) Au cours du mécanisme de la réaction (2), le méthanolate de sodium ( $CH_3ONa$ ) est un intermédiaire réactionnel.
- E) L'étape (3) est uniquement une réaction acido-basique.

### C/ La synthèse d'un inhibiteur disulfure I

La synthèse d'un autre inhibiteur a été réalisée selon le schéma réactionnel suivant :

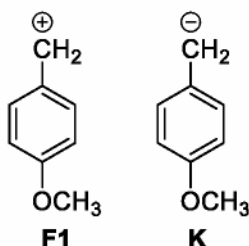


Pour étudier l'étape (1), on utilise une représentation simplifiée du composé **E** noté RSH. Le mécanisme de formation de **G** débute par une étape élémentaire (a), qui conduit au carbocation **F1**. Puis, trois évolutions (b), (c) ou (d) peuvent être envisagées pour rendre compte de la formation des produits de l'étape (1). Toutes les flèches de ces mécanismes envisageables ne sont pas représentées. On donne :  $pK_a(HCl/Cl^-) = -7$ ,  $pK_a(RSH/RS^-) = 8$

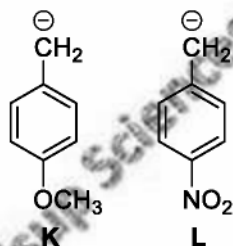


**Question 25 : A propos du mécanisme de l'étape (1), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**

- A) L'étape (1) est une substitution nucléophile d'ordre 2.
- B) L'effet inductif attracteur du groupement  $-\text{OCH}_3$ , favorise une substitution nucléophile d'ordre 1.
- C) La formation d'un carbocation intermédiaire lors de l'étape (1) est favorisée par l'effet mésomère donneur du groupement méthoxy ( $-\text{OCH}_3$ ).
- D) Concernant les composés ioniques **F1** et **K** ci-dessous : la délocalisation du doublet d'électrons non liant de l'atome d'oxygène de  $\text{OCH}_3$ , est plus étendue dans le composé **F1** que dans le composé **K**.



- E) Concernant les composés ioniques **K** et **L** ci-dessous, le carbanion **K** est thermodynamiquement plus stable que le carbanion **L**.



A partir d'un certain pH, le diiode n'est pas stable. Le couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$  doit alors être remplacé par le couple  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$ . On précise que dans l'anion iodate  $\text{IO}_3^-$ , l'atome d'iode est l'atome central relié aux trois atomes d'oxygène et qu'il n'existe aucune liaison entre deux atomes d'oxygène.

**Question 28 : A propos des structures de Lewis de l'anion iodate, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**

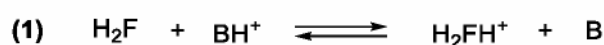
- A) La configuration électronique de l'atome d'iode est :  $[\text{Kr}]5s^25d^{10}5p^5$ .
- B) L'atome d'iode isolé a un électron de valence en plus que l'atome d'oxygène isolé.
- C) Les longueurs des liaisons I-O sont identiques.
- D) L'anion iodate est tétraédrique.
- E) Il existe une structure de Lewis dans laquelle l'atome d'iode n'est pas chargé et ne porte pas de doublet d'électrons non liants.

## II/ FORMATION DE $\text{H}_4\text{F}$ PAR REDUCTION DE $\text{H}_2\text{F}$

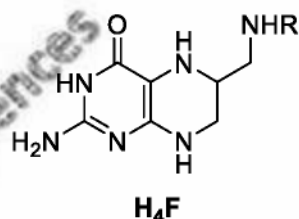
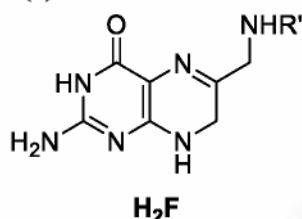
### A/ Etude de l'enzyme in vivo

La réaction de réduction du dihydrofolate  $\text{H}_2\text{F}$  en tétrahydrofolate  $\text{H}_4\text{F}$  est catalysée par l'enzyme *dihydrofolate réductase* **DHFR** et peut être décomposée en deux réactions (1) et (2). La première consiste en la protonation de  $\text{H}_2\text{F}$  et la deuxième est la formation de  $\text{H}_4\text{F}$  en présence du cofacteur **NADPH**.

$\text{BH}^+$  est un acide faible non spécifié.



**Question 6 : A propos de la structure de  $\text{H}_2\text{F}$  et de  $\text{H}_4\text{F}$ , quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**

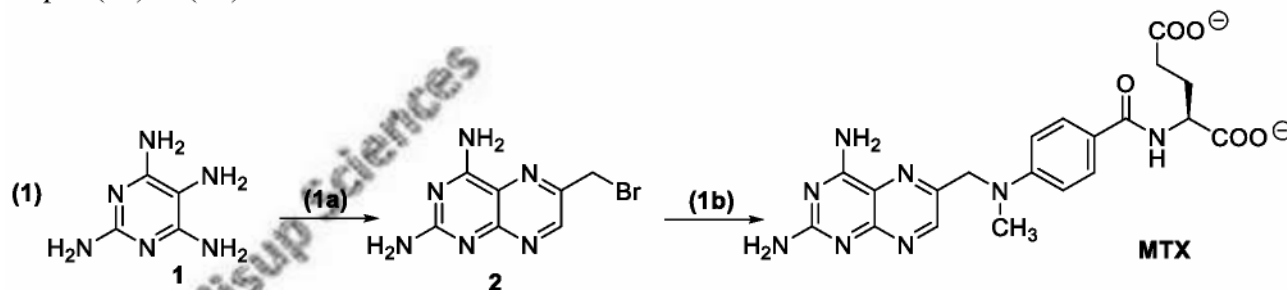


- A) Les doublets d'électrons non liant des atomes d'azote du bicyclic de  $\text{H}_4\text{F}$  sont tous délocalisés sur l'ensemble du système  $\pi$ .
- B) Tous les atomes de carbone et d'azote du bicyclic de  $\text{H}_2\text{F}$  sont dans le même plan.
- C) Le bicyclic de  $\text{H}_2\text{F}$  est un composé aromatique à 10 électrons.
- D) Une des formes mésomères représentatives de  $\text{H}_4\text{F}$  présente une séparation de charge avec la charge positive localisée sur l'atome d'oxygène.
- E) Il est possible d'écrire une forme mésomère du  $\text{H}_4\text{F}$  dans laquelle un atome d'azote porte une charge négative.

## B/Inhibition de l'enzyme DHFR

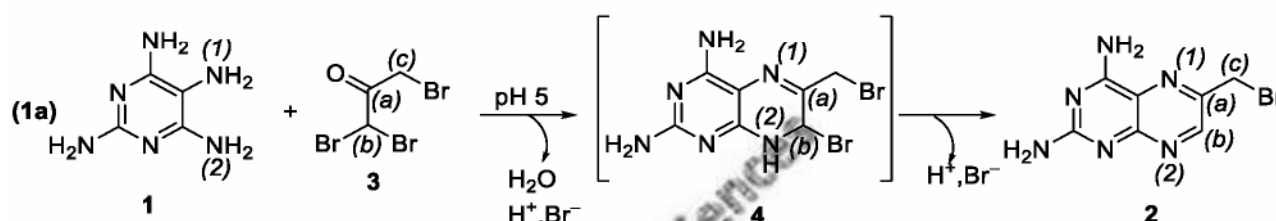
Le méthotrexate (**MTX**) est un inhibiteur compétitif de la *dihydrofolate réductase* (**DHFR**).

Les quatre questions suivantes concernent la synthèse chimique en solution aqueuse de **MTX** en deux étapes (**1a**) et (**1b**).



Pour l'étape (**1a**), on considère que pour le composé **1** :

$$pK_a(R-N(1)H_3^+/R-N(1)H_2) = pK_a(R-N(2)H_3^+/R-N(2)H_2) = 6,8.$$



**Question 12 : A propos de l'étape (1a), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**

- A) Le composé **3** présente trois sites électrophiles.
- B) Les atomes de carbone C(*b*) et C(*c*) du composé **3** présentent la même électrophilie.
- C) La réaction de formation de **4** implique, entre autres, le recouvrement orbitalaire entre l'orbitale p de l'atome d'azote N(*1*) de **1** et l'orbitale  $\pi^*$  de C(*a*)=O de **3**.
- D) La réaction de formation de **2** implique, entre autres, le recouvrement orbitalaire entre l'orbitale  $\sigma^*$  de N(*2*)-H de **4** et l'orbitale  $\sigma$  de C(*b*)-Br de **4**.
- E) Le bicyclic de **2** a une énergie de résonance supérieure à celle du bicyclic de **4**.

## C/ Etude de l'enzyme DHFR *in vitro*

|                                                                             |                                                              |                                                              |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
|                                                                             |                                                              |                                                              |
| Acide<br>2-morpholinoéthanesulfonique<br><b>MES</b>                         | Tris(hydroxyméthyl)<br>aminométhane<br><b>Tris</b>           | Ethanolamine                                                 |
| $pK_a(R^1SO_3H/R^1SO_3^-) = -5,0$<br>$pK_a(R^2R^2R^3NH^+/R^2R^2R^3N) = 6,1$ | $pK_a(R^4NH_3^+/R^4NH_2) = 8,3$<br>$pK_a(R^5OH/R^5O^-) > 16$ | $pK_a(R^6NH_3^+/R^6NH_2) = 9,5$<br>$pK_a(R^7OH/R^7O^-) > 16$ |

L'étude de l'activité de l'enzyme **DHFR** est réalisée dans un tampon **MTEN** de  $\text{pH} = 7,0$  qui est obtenu par le mélange de quatre solutions : une solution aqueuse d'acide 2-morpholinoéthanesulfonique (**MES**), une solution aqueuse de tris(hydroxyméthyl)-aminométhane-HCl (**TrisH<sup>+</sup>**, **Cl<sup>-</sup>**), une solution aqueuse d'éthanolamine et une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl.

**Pour ce tampon MTEN, ce sont les espèces acido-basiques du MES qui imposent la valeur de  $\text{pH} = 7$ .**

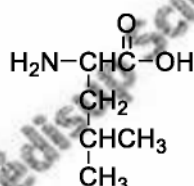
**Question 21 :** Les composés **MES**, **Tris** et éthanolamine possèdent chacun un  $\text{pK}_a$  (respectivement 6,1, 8,3 et 9,5) faisant intervenir le couple ammonium/amine. Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant ces trois couples et leurs  $\text{pK}_a$  associés dans l'eau ?

- A) La fonction ammonium du **MES** est moins acide que celle de l'éthanolamine.
- B) Un effet mésomère explique la différence de  $\text{pK}_a$  entre les espèces acides de chaque couple.
- C) Un effet mésomère explique la différence de  $\text{pK}_a$  entre les espèces basiques de chaque couple.
- D) Pour **MES** en solution aqueuse, le  $\text{pK}_a$  de 6,1 s'explique, entre autres, par l'effet inductif du groupe  $\text{SO}_3^-$ .
- E) Le  $\text{pK}_a$  du couple **Tris** (8,3) est plus petit que celui du couple de l'éthanolamine (9,5) à cause, entre autres, de l'effet inductif attracteur des groupes hydroxyles.

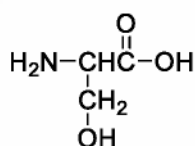
**Formules et pKa des acides aminés :**

| Acide aminé                                           | Leu | Ser  | Arg  | Lys  |
|-------------------------------------------------------|-----|------|------|------|
| pKa (CO <sub>2</sub> H/CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) | 2,3 | 2,2  | 1,8  | 2,1  |
| pKa (NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>2</sub> )  | 9,7 | 9,2  | 9,0  | 9,1  |
| pKa (chaîne latérale)                                 | /   | 14,0 | 12,5 | 10,5 |

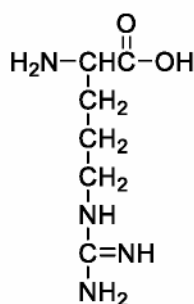
**Leucine (Leu)**



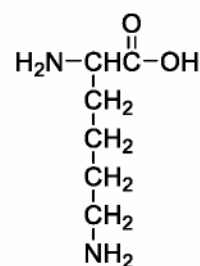
**Sérine (Ser)**



**Arginine (Arg)**



**Lysine (Lys)**

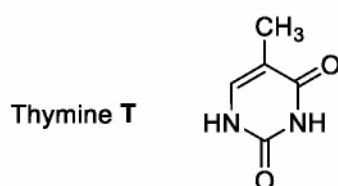
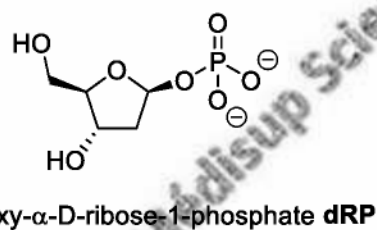
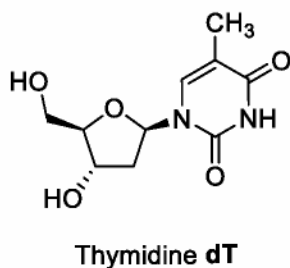
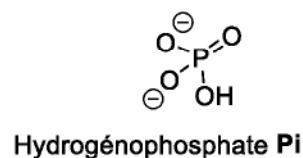
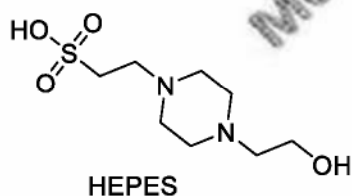


**Electronégativités :**

| élément           | H   | C   | N | O   | Cl | S   |
|-------------------|-----|-----|---|-----|----|-----|
| électronégativité | 2,2 | 2,5 | 3 | 3,4 | 3  | 2,6 |

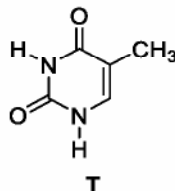
**Constante diélectrique  $\epsilon$  : H<sub>2</sub>O (80)**

**Formules de quelques composés mentionnés dans l'énoncé :**



### III/ QUELQUES PROPRIETES DE LA THYMINE ET SES INTERACTIONS AVEC DES METAUX :

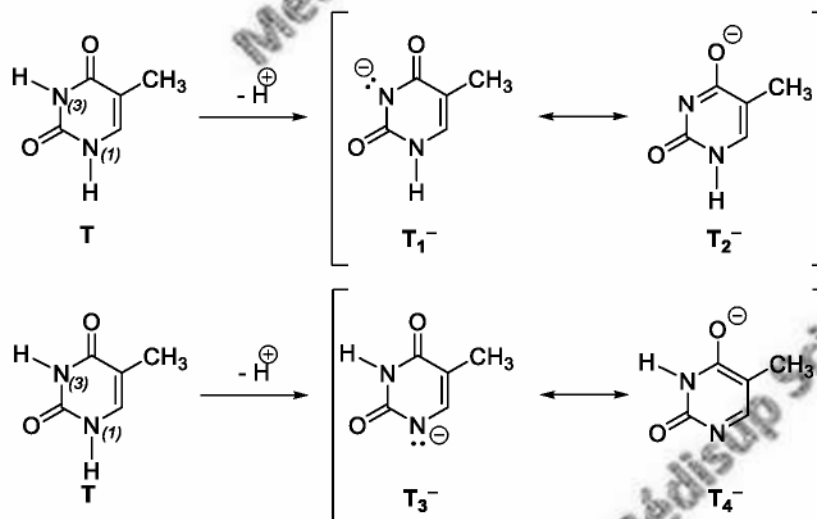
La thymine T est représentée ci-dessous :



**Question 12 : Concernant la base nucléique thymine, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**

- A) Tous les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène de la thymine sont dans le même plan.
- B) Les doublets d'électrons non liants des atomes d'azote de la thymine se situent dans des orbitales moléculaires en interaction latérale avec le système  $\pi$  conjugué.
- C) La molécule de thymine présente 10 électrons p et  $\pi$  délocalisables.
- D) Il est possible d'écrire une forme mésomère de la thymine dans laquelle un atome d'azote porte une charge négative.
- E) Il est possible d'écrire une forme mésomère de la thymine comportant deux charges positives et deux charges négatives.

**Question 13 : Sachant que la thymine présente une valeur de pKa de 10 pour le couple impliquant N(3) et de 11 pour le couple impliquant N(1), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant  $T_1^-$ ,  $T_2^-$ ,  $T_3^-$  et  $T_4^-$  ?**



- A) Les atomes d'oxygène de la thymine T sont plus basiques que ses atomes d'azote.
- B) La base conjuguée  $T_1^-$  de la thymine est déstabilisée par des effets électroattracteurs des atomes d'oxygène.
- C) La base conjuguée  $T_3^-$  de la thymine est stabilisée par des effets électroattracteurs des atomes d'oxygène.
- D) La base  $T_1^-$  est une forme tautomère de la molécule  $T_3^-$ .
- E) La base  $T_2^-$  est une forme tautomère de la molécule  $T_4^-$ .

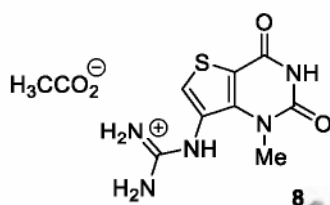
**IV/ ANALOGUES DE THYMIDINE UTILISES PAR LA THYMIDINE  
PHOSPHORYLASE (TP)**

**Synthèse d'analogues de thymidines**

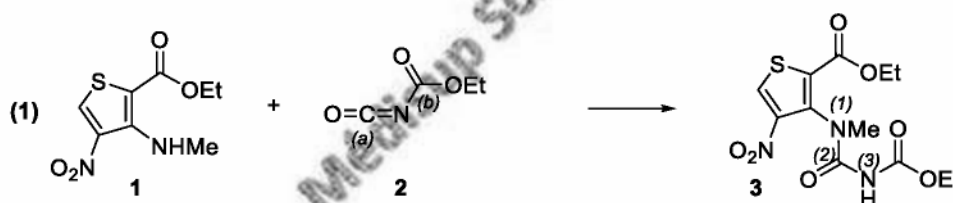
La thymidine phosphorylase (**TP**) reconnaît comme substrat la thymidine **dT** avec une sélectivité élevée. Le remplacement de l'hydroxyle en position (3') de la thymidine **dT** influence nettement l'activité catalytique de **TP**. Pour le vérifier, la synthèse de différents analogues de la thymidine **dT** a été effectuée.

**V/ INHIBITEURS NON NUCLEOSIDIQUE**

L'inhibiteur non nucléosidique **8** de la thymidine phosphorylase (**TP**) est synthétisé en plusieurs étapes à partir des réactifs ci-après **1** et **2**.

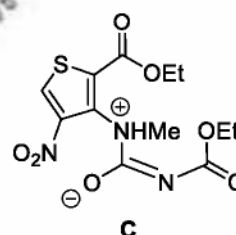
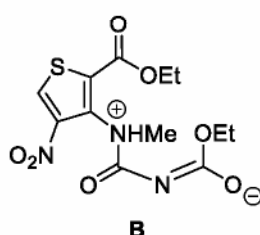
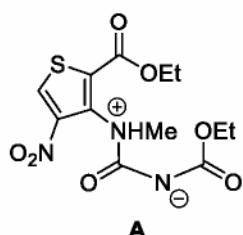


La première étape de la synthèse est :

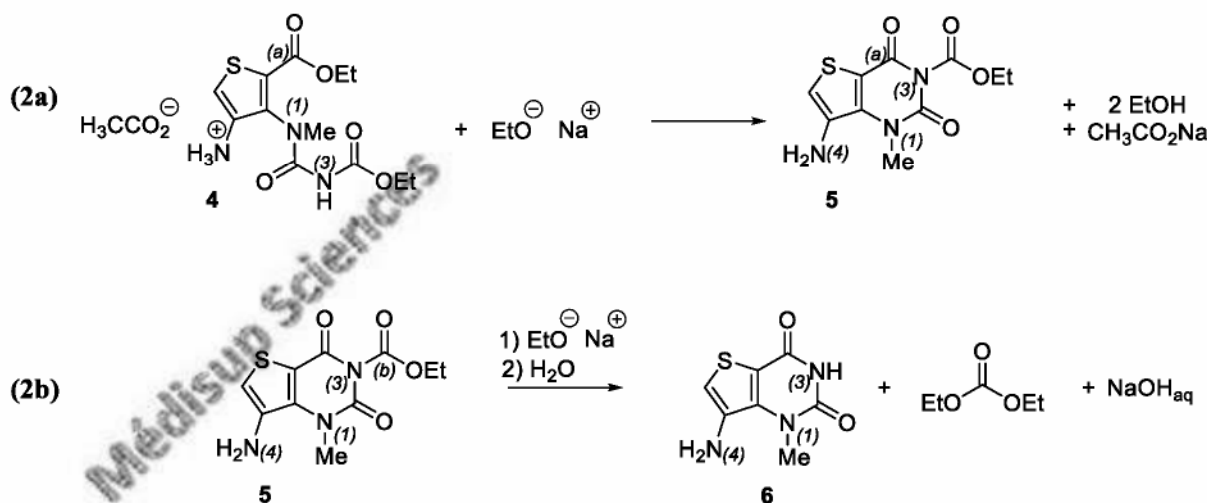


**Question 24 : A propos de la réaction (1), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**

- A) L'atome de carbone C(a) du composé **2** est hybridé sp.
- B) L'atome de carbone C(b) du composé **2** est moins électrophile que le carbone C(a) notamment à cause d'effets mésomères.
- C) La réaction consiste uniquement en une étape élémentaire d'addition sur l'atome de carbone C(a) du composé **2**.
- ~~D) Les atomes de carbone C(a) et C(b) du composé **2** présentent le même degré d'oxydation.~~
- E) Parmi les trois propositions pour un intermédiaire formé lors de la réaction, la structure **B** correspond à la forme la plus représentative :



Après une réduction du composé **3**, l'étape suivante de synthèse notée **(2)** est représentée ci-après. Elle se décompose en deux sous-étapes **(2a)** et **(2b)** :



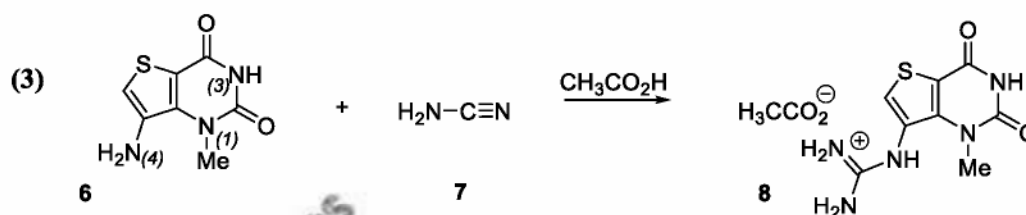
**Question 25 : A propos de la réaction (2a), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**

- ~~A) La réaction de formation de **5** implique le recouvrement orbitalaire entre l'orbitale 2p de l'atome d'azote N(3) de **4** et l'orbitale  $\pi$  de C(a)=O de **4**.~~
- ~~B) La réaction de formation de **5** fait intervenir l'orbitale  $\pi^*$  de C(a)=O de **4**.~~
- ~~C) La réaction de  $\text{EtO}^-$  avec le groupement ammonium  $\text{NH}_3^+$  de **4** est l'étape cinétiquement déterminante de la réaction.~~
- D) Les doublets non liants des atomes d'azote N(1) et N(3) du composé **5** participent à l'aromaticité.
- E) Les doublets non liants des atomes d'azote N(1), N(3) et N(4) du composé **5** participent tous à l'aromaticité.

**Question 26 : A propos de la réaction (2b), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**

- A) Le composé bicyclique **6** est aromatique.
- B) L'aromaticité du composé **6** implique 14 électrons.
- C) L'atome de soufre du composé **6** possède deux doublets non liants impliqués dans l'aromaticité.
- ~~D) L'espèce nucléophile fait intervenir des électrons situés dans une orbitale  $\text{sp}^3$ .~~
- ~~E) L'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  joue le rôle de nucléofuge.~~

La troisième étape (3) de synthèse est représentée ci-après :

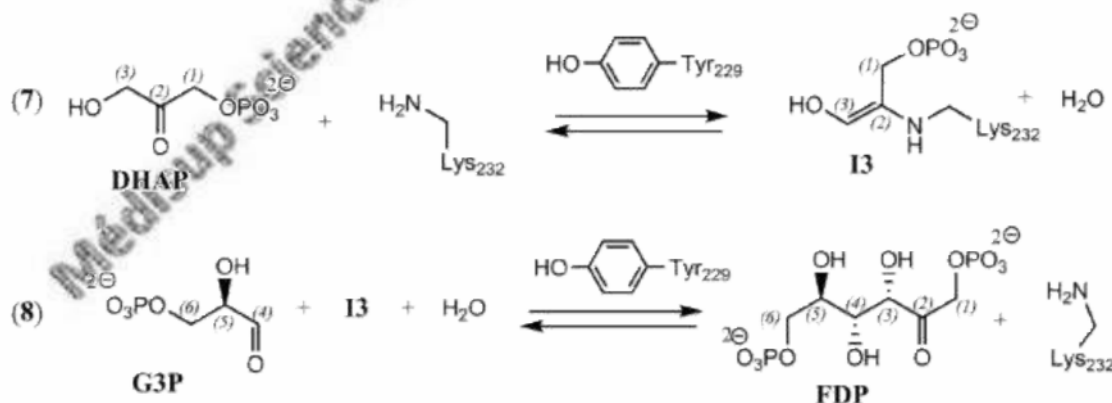


**Question 27 : A propos de la réaction (3), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**

- A) Le composé 7 présente deux orbitales moléculaires  $\pi$  coplanaires.
- B) Dans les deux formes tautomères ci-dessous, l'atome de carbone ne présente pas la même hybridation :
- $$\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N} \rightleftharpoons \text{HN}=\text{C}=\text{NH}$$
- C) Le composé 7 peut se comporter comme un nucléophile ou un électrophile selon le partenaire réactionnel.
- D) L'électrophilie du composé 7 s'explique notamment par des effets mésomères donneurs des deux atomes d'azote.
- E) L'électrophilie du composé 7 s'explique notamment par des effets inductifs attracteurs des deux atomes d'azote.

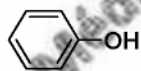
### III/ REACTION *in vivo*

La réaction d'aldolisation entre **G3P** et **DHAP** catalysée par **FBPA** peut être décomposée en deux réactions (7) et (8). La première consiste en la formation d'un intermédiaire covalent **I3** entre **DHAP** et la lysine 232 (Lys232) du site actif de **FBPA**.

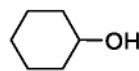


La réaction (7) peut être décrite par un mécanisme en trois étapes élémentaires (7a), (7b) et (7c). Tout au long de cette réaction, le groupe phosphate en position 1 de **DHAP** est en interaction avec trois cations  $Mg^{2+}$ . De plus, la tyrosine 229 (Tyr229) participe à la catalyse de chaque étape.

**Question 13 : A propos du phénol et du cyclohexanol représentés ci-dessous, quelle est la (ou quelles sont les) propositions correctes ?**



Phénol

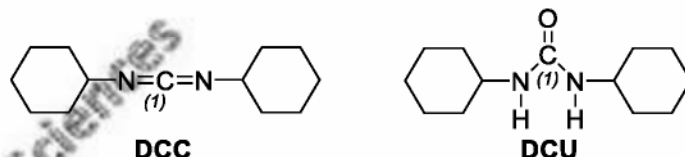


Cyclohexanol

- A) Le phénol est plus acide que le cyclohexanol exclusivement en raison de l'effet inductif plus fort du cycle benzénique par rapport à celui du cyclohexyle.
- B) Le doublet de l'atome d'oxygène est impliqué dans l'aromaticité.
- C) Le système  $\pi$  conjugué du phénol est décrit par six orbitales moléculaires délocalisées uniquement sur les six atomes de carbone.
- D) On peut écrire au moins deux formes mésomères du phénol présentant une séparation de charge avec la charge positive localisée sur l'atome d'oxygène.
- E) On peut écrire au moins deux formes mésomères du phénol présentant une séparation de charge avec la charge négative localisée sur l'atome d'oxygène.

### A3.3 – Couplage peptidique au DCC

Le couplage d'un acide carboxylique et d'une amine est réalisé classiquement à l'aide de l'agent de couplage **DCC**. Au cours de la réaction, **DCC** est transformé en **DCU**.



**Question 9 :**

**A propos du DCC, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**

- A) L'atome de carbone C(I) est hybridé  $sp$  et les deux atomes d'azote sont hybridés  $sp^2$ .
- B) L'atome de carbone C(I) et les deux atomes d'azote sont hybridés  $sp$ .
- C) Les doublets non liants des atomes d'azote occupent des orbitales  $sp$ .
- D) Les doublets non liants des atomes d'azote occupent des orbitales  $sp^2$ .
- E) Les doublets non liants des atomes d'azote occupent des orbitales  $p$ .

**Question 10 :**

**A propos du DCC, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**

- A) Les deux doublets non liants des atomes d'azote sont coplanaires
- B) Le doublet non liant d'un atome d'azote est coplanaire à l'orbitale  $\pi$  impliquant l'autre atome d'azote.
- C) **DCC** est une molécule chirale.
- D) **DCC** a un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe passant par les atomes d'azote.
- E) Aucune de ces propositions n'est correcte.

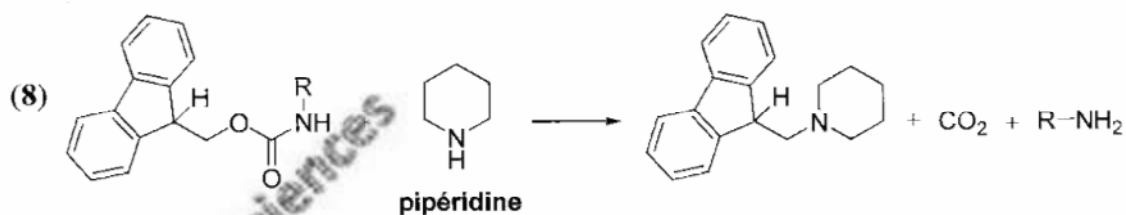
**Question 11 :**

**A propos des molécules DCC et DCU, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**

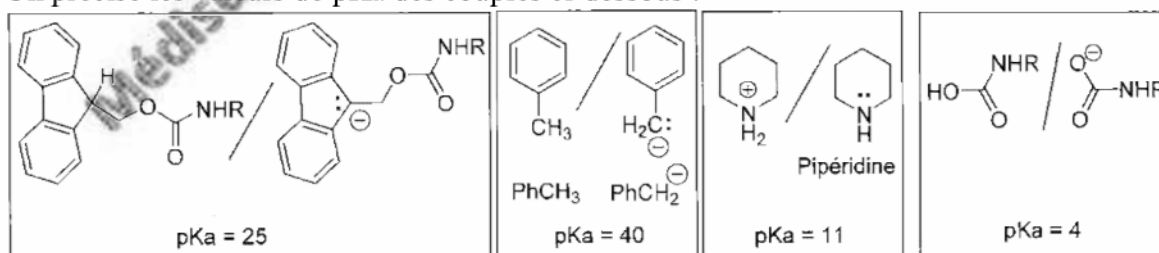
- A) L'atome de carbone C(I) a la même hybridation dans **DCC** et **DCU**.
- B) Les atomes d'azote n'ont pas la même hybridation dans **DCC** et **DCU**.
- C) **DCU** est plus polaire que **DCC**.
- D) Les doublets non liants des atomes d'azote du **DCU** sont coplanaires.
- E) L'atome de carbone C(I) n'a pas le même degré d'oxydation dans **DCC** et **DCU**.

### A3.4 Déprotection de la fonction amine

La déprotection de la fonction amine protégée, sous forme de Fmoc-NHR, se fait par réaction avec la pipéridine selon l'équation bilan (8) ci-dessous :

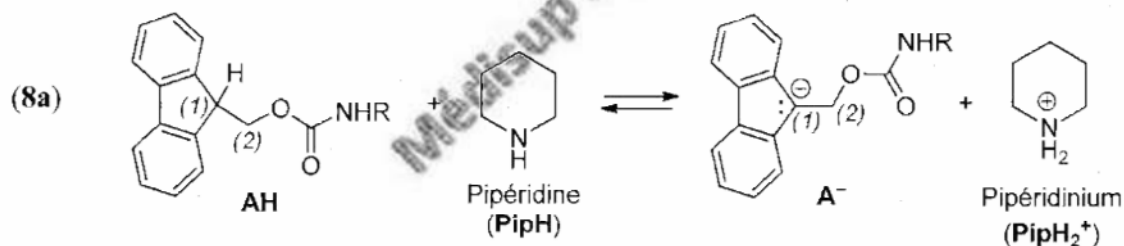


On précise les valeurs de pKa des couples ci-dessous :



La réaction de déprotection (8) se déroule selon un mécanisme en quatre étapes.

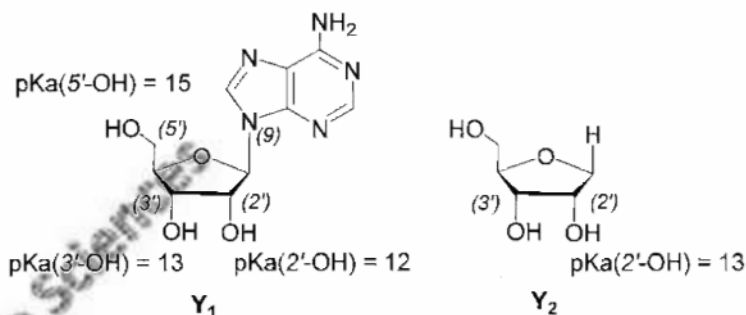
**Question 13 : A propos de la première étape ci-dessous, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) correcte(s) ?**



- A) La réaction (8a) est spontanée dans les conditions standard.
- B)  $K(8a) = 10^{+14}$
- C) Le système tricyclique de A<sup>-</sup> est aromatique.
- D) Le doublet non liant de l'atome de carbone (1) dans A<sup>-</sup> se trouve dans une orbitale moléculaire sp<sup>2</sup>.
- E) AH est plus acide que PhCH<sub>3</sub> parce que le système tricyclique de AH est aromatique.

**Question 28 :**

Au vu des informations données ci-dessous, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

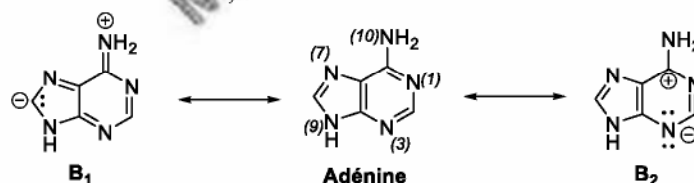


- A) Si Y<sub>1</sub> est mis en présence d'un équivalent de base forte, on observera majoritairement la formation d'un alcoolate en position 2'.
- B) Après déprotonation par un équivalent de base forte, l'alcoolate formé dans Y<sub>1</sub>, peut être stabilisé par la présence d'une fonction alcool.
- C) Dans Y<sub>1</sub>, l'effet inductif attracteur de l'oxygène O(5') explique la différence de pKa des deux alcools en positions (2') et (3').
- D) Dans Y<sub>1</sub> et Y<sub>2</sub>, l'effet inductif donneur de l'azote N(9) de l'adénine explique la différence de pKa des alcools en position (2').
- E) Dans Y<sub>1</sub> et Y<sub>2</sub>, l'effet mésomère accepteur de l'azote N(9) de l'adénine explique la différence de pKa des alcools en position (2').

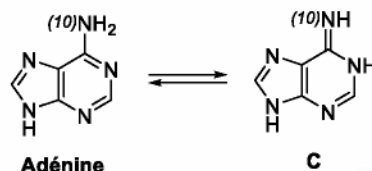
**Question 29 :**

Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant l'adénine, la base nucléique de l'adénosine ?

- A) Dans le schéma ci-dessous, B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> sont des formes mésomères de l'adénine.



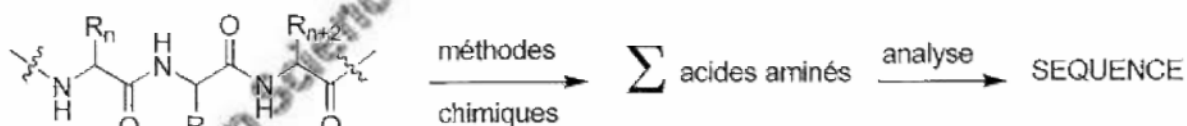
- B) Dans l'adénine, 12 électrons sont délocalisables.
- C) Le système bicyclique de l'adénine n'est pas aromatique.
- D) Dans l'équilibre ci-après, l'adénine et C sont des tautomères.



- E) Dans l'adénine, l'atome d'azote N(10) est plus basique que les atomes d'azote N(1) et N(3).

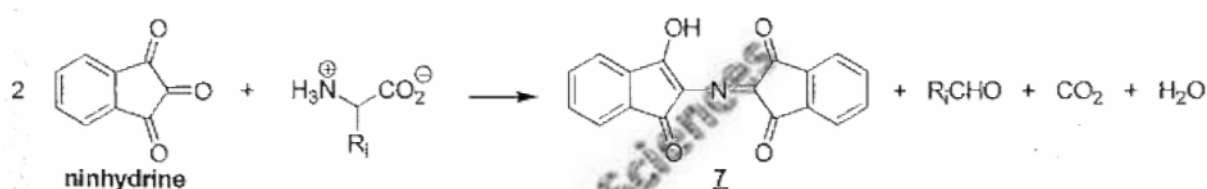
### III / Séquençage des protéines

Le séquençage des protéines consiste à déterminer le nombre, la nature chimique et l'ordre de tous les acides aminés. Pour cela, il faut faire appel à différentes méthodes chimiques pour libérer les acides aminés et les analyser.



#### III.1 / Réaction avec la ninhydrine

La ninhydrine est utilisée comme révélateur chimique des acides aminés. Ce composé réagit avec les acides aminés, selon le bilan représenté ci-dessous, de façon à former le produit **7** de couleur pourpre.

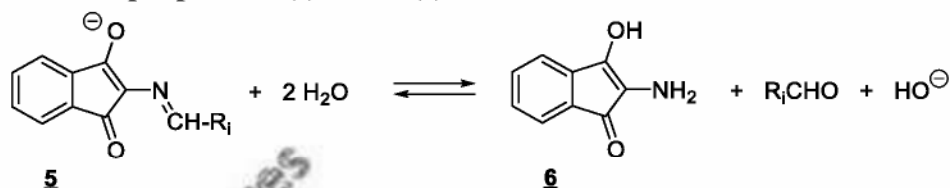


Dans cette partie, nous allons étudier les quatre principales étapes de cette réaction :

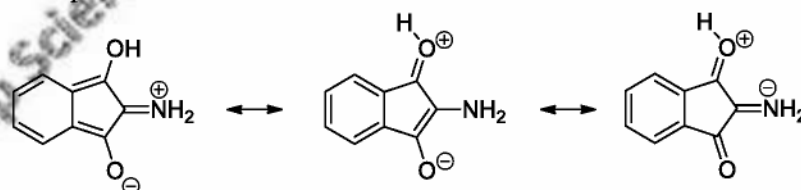
- ① condensation de la fonction amine de l'acide aminé avec un équivalent de ninhydrine ;
- ② décarboxylation ;
- ③ libération de l'aldéhyde  $\text{R}_1\text{CHO}$  ;
- ④ condensation avec le second équivalent de ninhydrine.

**Question 19 :**

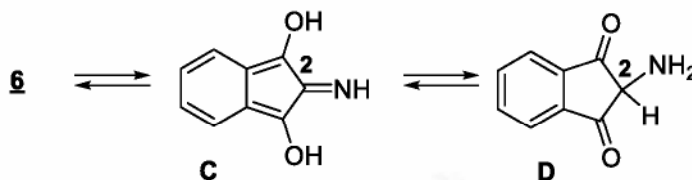
Au cours de l'étape ③, l'imine **5** est hydrolysée pour conduire à l'amine **6**. Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



A) Les composés représentés ci-dessous sont des formes mésomères de l'amine **6**.



B) Les composés représentés ci-dessous sont des formes tautomères de l'amine **6**.



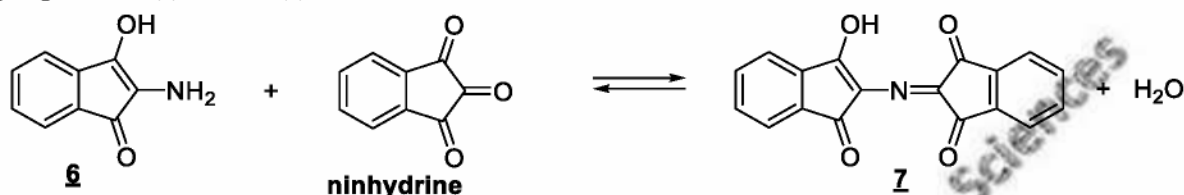
C) Le doublet non-liant de l'atome d'azote des composés **6**, **C** et **D** occupe respectivement une orbitale p,  $sp^2$  et  $sp^3$ .

D) Le doublet non-liant de l'atome d'azote des composés **6**, **C** et **D** occupe respectivement une orbitale  $sp^3$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ .

E) Les atomes de carbone C-2 des composés **C** et **D** ont le même degré d'oxydation.

**Question 20 :**

Au cours de l'étape ④, l'amine **6** se condense avec le second équivalent de ninhydrine pour conduire au produit **7**. Sachant que la coloration caractéristique de **7** résulte d'un système conjugué étendu sur toute la molécule, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

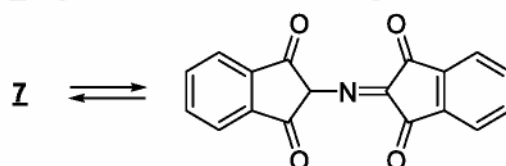


A) Tous les atomes de **7** sont coplanaires et son système  $\pi$  comporte 23 orbitales p en interaction latérale.

B) **7** présente un système aromatique comportant 22 électrons  $\pi$  délocalisables.

C) Le doublet non-liant de l'atome d'azote participe à la conjugaison.

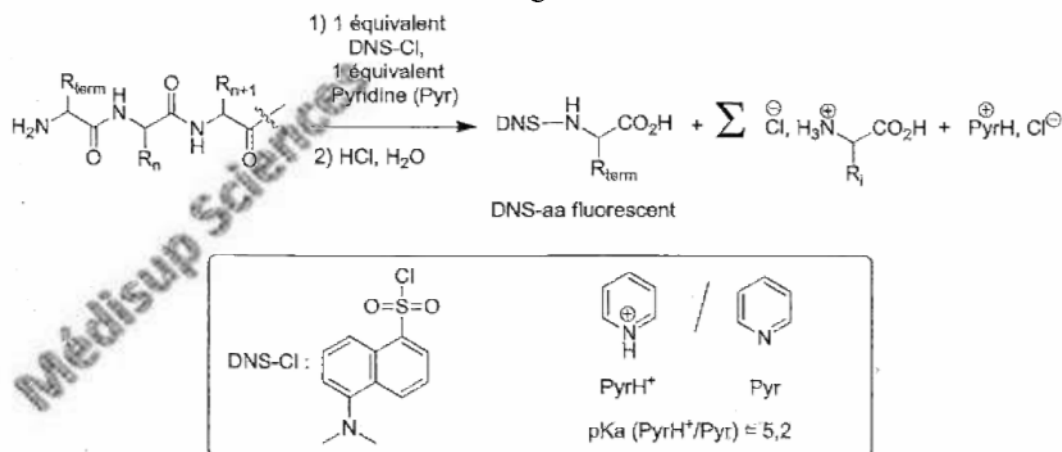
D) La forme tautomère de **7** représentée ci-dessous est plus stable que **7**.



E) Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

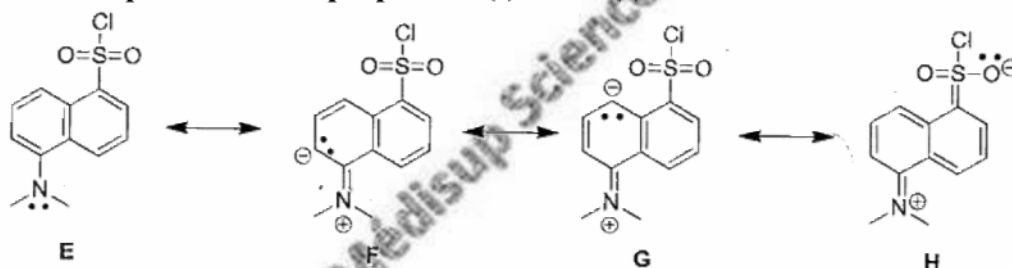
### III.2/ Réaction avec le chlorure de dansyle

Le chlorure de dansyle (DNS-Cl) réagit avec la protéine en présence de pyridine pour former une protéine dansylée sur l'amine N-terminale. On obtient après hydrolyse acide totale un fragment noté DNS-aa fluorescent et un mélange d'acides aminés selon le bilan ci-dessous.



### Question 21

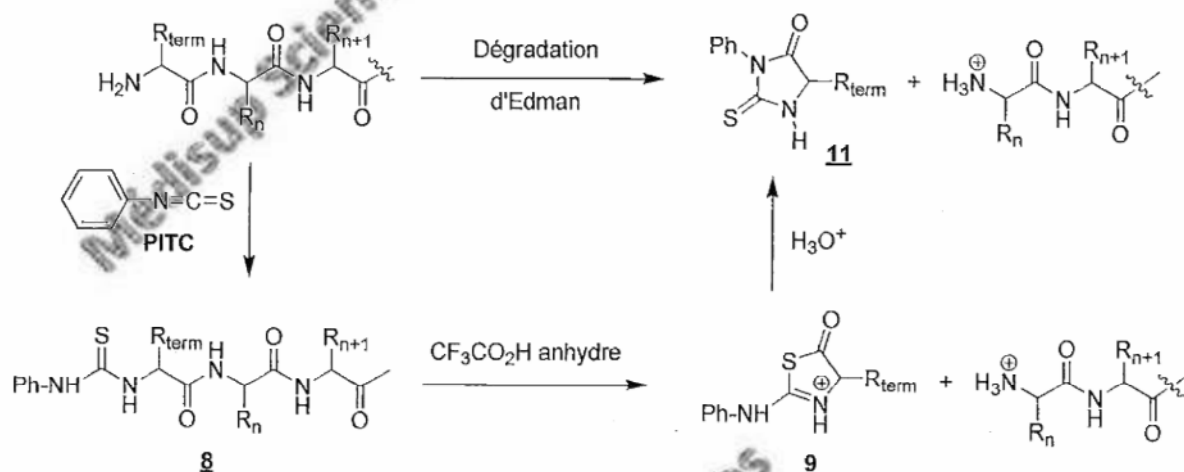
**Concernant certaines formes mésomères du chlorure de dansyle représentées ci-dessous, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**



- A) Dans le tableau périodique, l'atome de soufre se trouve dans la même colonne que l'atome d'oxygène et sur la même ligne que l'atome de chlore.
- B) Dans les formes **E**, **F**, **G** et **H**, le degré d'oxydation de l'atome d'azote vaut -III.
- C) L'atome d'azote du chlorure de dansyle est moins basique que celui de la triméthylamine  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ .
- D) La forme la plus représentative de toutes est la forme **H**.
- E) La forme **H** montre que l'électrophilie de l'atome de soufre est accrue par l'effet mésomère donneur de l'atome d'azote.

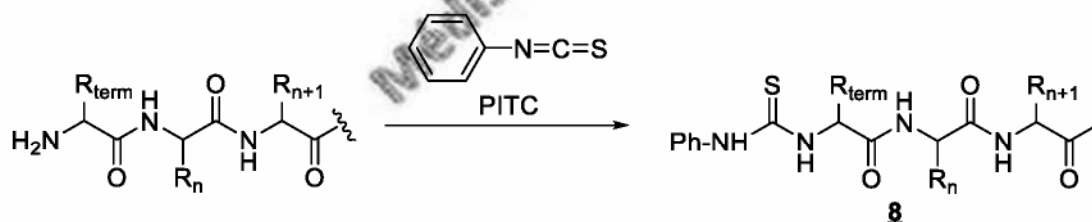
### III.3 / Dégradation d'Edman

La dégradation d'Edman permet d'isoler l'acide aminé N-terminal sans dégrader le reste de la protéine permettant ainsi une analyse séquentielle de toute la chaîne. Cette méthode utilise le phényl-isothiocyanate (PITC) qui réagit de façon spécifique avec la fonction amine N-terminale pour former le produit **8** qui, après hydrolyse, libère l'acide aminé N-terminal sous la forme d'un cycle **11** comme le montre le schéma ci-dessous.



#### Question 25 :

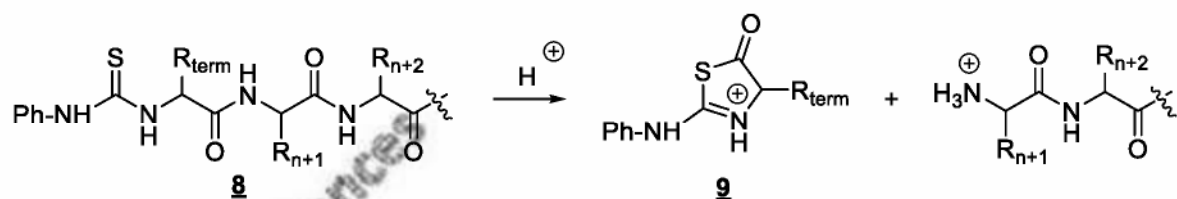
Concernant la réaction de formation de **8**, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



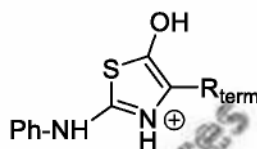
- A) Dans l'isothiocyanate  $\text{CH}_3\text{-N}=\text{C}=\text{S}$ , l'atome d'azote est hybridé  $\text{sp}^2$  et les atomes de carbone et de soufre sont hybridés  $\text{sp}$ .
- B) Dans l'isothiocyanate  $\text{CH}_3\text{-N}=\text{C}=\text{S}$ , les doublets non-liants des atomes d'azote et de soufre sont coplanaires.
- C) Le bilan de cette réaction correspond à une addition nucléophile.
- D) Au cours de cette réaction, l'atome de carbone de la fonction isothiocyanate du PITC change de degré d'oxydation.
- E) Au cours de cette réaction, l'atome de carbone de la fonction isothiocyanate du PITC change d'état d'hybridation.

**Question 26 :**

Concernant la réaction de formation de **9**, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



- A) Dans le composé **8**, la nucléophilie du soufre est diminuée par la conjugaison du thiocarbonyle  $C=S$  avec les deux atomes d'azote adjacents.
- B) Le bilan de cette réaction correspond à une substitution nucléophile sur le carbonyle  $C=O$  de l'acide aminé N-terminal.
- C) La catalyse acide fort permet d'augmenter la nucléophilie du soufre et l'aptitude nucléofuge de l'azote.
- D) Le composé suivant, forme tautomère de **9**, est aromatique.

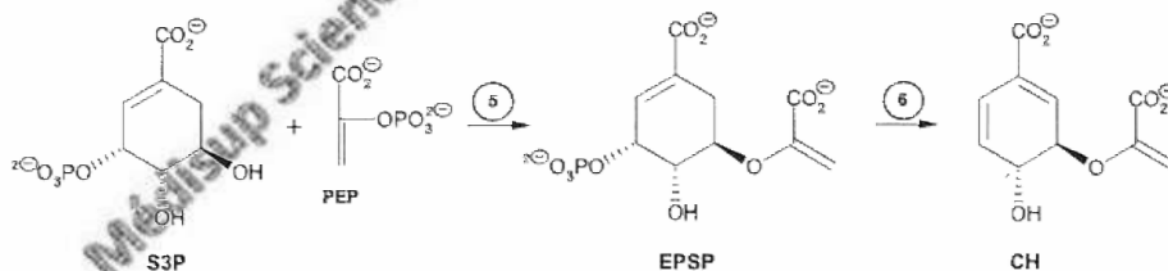


- E) Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

### III/ INHIBITION DE LA BIOSYNTHESE DES ACIDES AMINÉS AROMATIQUES

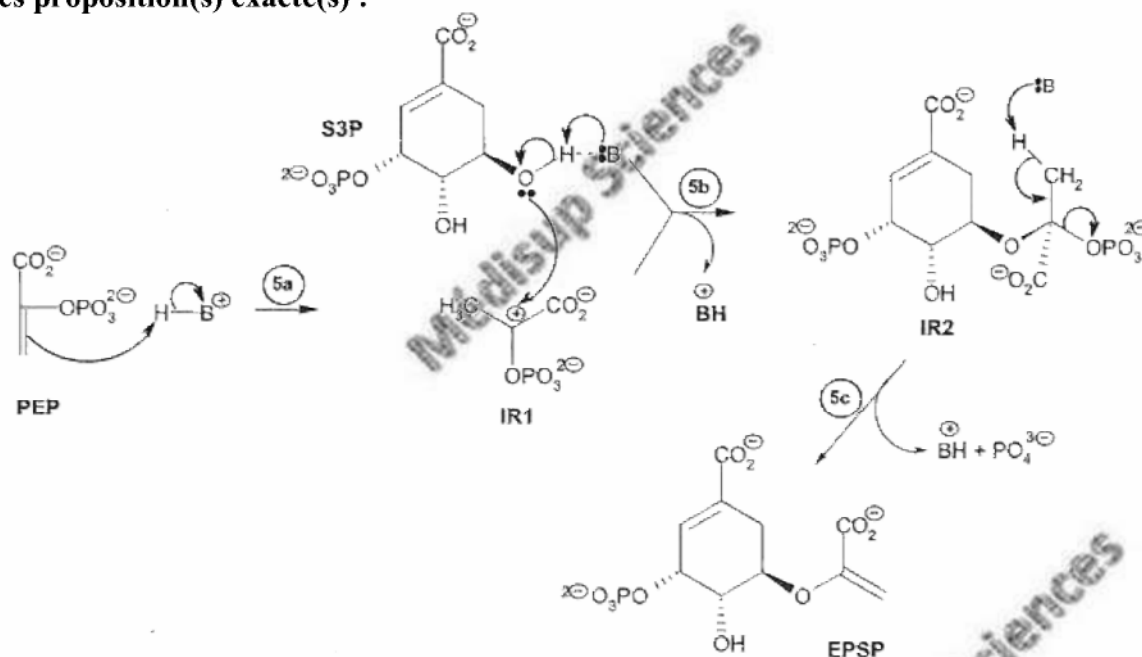
#### III.1/ Formation du chorysmate

Après phosphorylation, le shikimate 3-phosphate (**S3P**) réagit avec **PEP** dans l'étape (5) pour former **EPSP**. Par la suite, **EPSP** est transformé dans l'étape (6) en chorysmate (**CH**), précurseur commun à tous les acides aminés aromatiques.

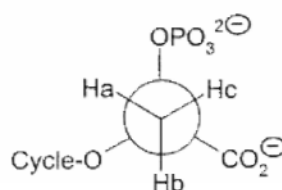


#### Question 17.

A propos du mécanisme de l'étape (5) représenté ci-dessous, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

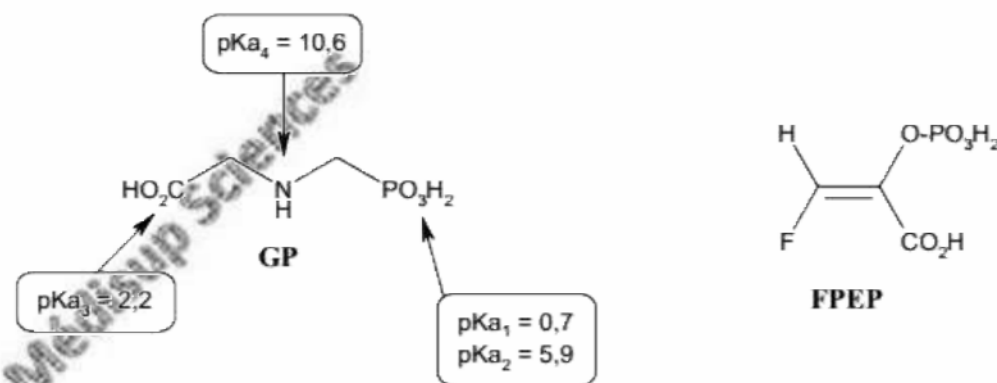


- A) L'intermédiaire **IR1** est stabilisé par l'effet inductif du groupe  $\text{CO}_2^-$ .
- B) L'intermédiaire **IR1** est stabilisé par un effet mésomère.
- C) Le bilan des étapes (**5a-5b**) est caractéristique d'une addition *syn* concertée.
- D) Le mécanisme donné pour l'étape (**5c**) correspond à une élimination *anti*.
- E) Dans la conformation suivante (représentée en projection de Newman), seul l'atome d'hydrogène  $\text{H}_a$  peut être éliminé dans l'étape (**5c**).



### III.2/ Etude des inhibiteurs

Le glyphosate (**GP**), principe actif du Roundup<sup>®</sup>, et le 2-fluorophosphoénolpyruvate (**FPEP**) peuvent bloquer la biosynthèse des aminoacides aromatiques au stade de l'étape (5).



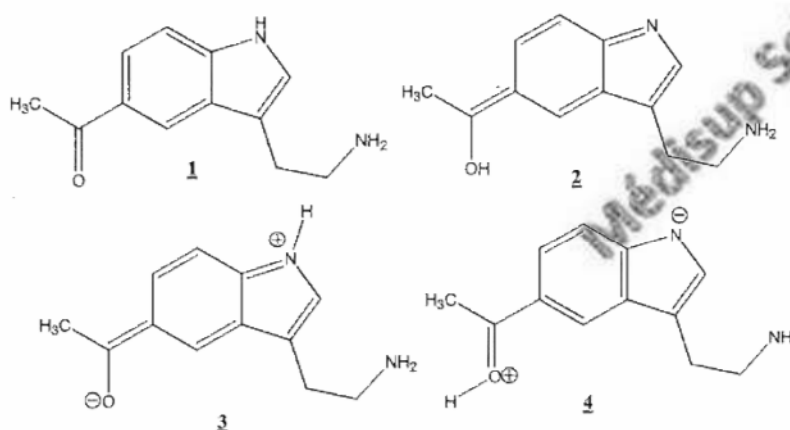
#### Question 18.

Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) A pH physiologique seule la fonction amine de **GP** est protonée.
- B) A pH physiologique, l'atome d'azote de **GP** exerce un effet inductif attracteur et un effet mésomère donneur.
- C) La présence de l'atome d'azote de **GP** augmente l'acidité de la fonction  $PO_3H_2$  (par comparaison avec  $CH_3-PO_3H_2$ ) et diminue le  $pK_a$  de la fonction  $CO_2H$  (par comparaison avec  $CH_3-CO_2H$ ).
- D) **FPEP** est de configuration Z.
- E) Le carbocation formé à partir de **FPEP** de façon analogue à l'étape (5a) présentée précédemment, est plus stable que celui formé à partir de **PEP** (cf **IR1** à la question 17).

### IV/ QUELQUES PROPRIETES DE DERIVES DU TRYPTOPHANE

Le tryptophane est un acide aminé dont la biosynthèse chez les plantes fait intervenir le shikimate. On s'intéresse aux dérivés de cet acide aminé dont les structures sont représentées ci-dessous.



**Question 25.**

Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

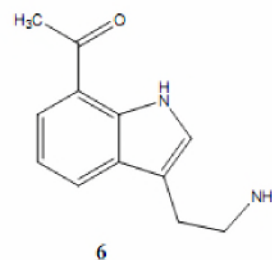
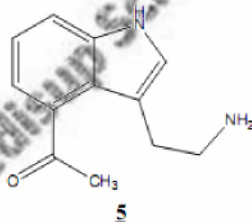
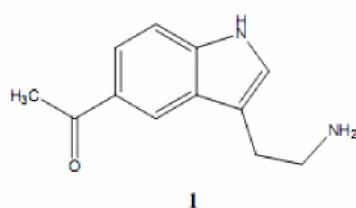
- A) L'atome d'azote contenu dans le cycle du composé 1 présente une géométrie tétraédrique.
- B) Tous les atomes d'azote de 1 ont la même hybridation.
- C) La molécule 2 est une forme tautomère de 1.
- D) La molécule 2 est un isomère de constitution de 1.
- E) Les structures 3 et 4 sont des formes mésomères de 1.

**Question 26.**

Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Dans la molécule 1, l'atome d'azote du cycle est moins basique que l'autre atome d'azote.
- B) La molécule 2 présente un système aromatique composé de 12 électrons.
- C) Un doublet non liant de l'atome d'oxygène du composé 2 est conjugué avec le système  $\pi$ .
- D) Le doublet d'électrons non liant de l'atome d'azote du cycle dans le composé 2 est dans une orbitale moléculaire p.
- E) Le doublet d'électrons non liant de l'atome d'azote de la fonction amine primaire dans le composé 2 est dans une orbitale moléculaire  $sp^3$ .

**Question 27.**

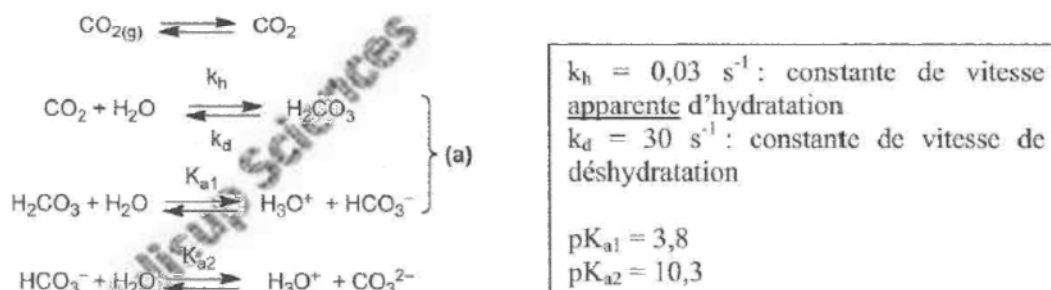


Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Les composés 1, 5 et 6 sont des stéréoisomères.
- B) Les composés 1, 5 et 6 sont des régioisomères.
- C) Pour chacun des composés 5 et 6, il est possible d'écrire une forme mésomère impliquant simultanément le doublet d'électrons non liant de l'atome d'azote du cycle et la liaison  $\pi$  de la fonction CO.
- D) On peut écrire une forme mésomère pour le composé 1 permettant de justifier l'existence d'un moment dipolaire plus grand que celui du composé 6.
- E) Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

**IIA/ Autour du dioxyde de carbone**

La biodisponibilité du dioxyde de carbone dépend de son hydratation et des équilibres acido-basiques consécutifs.



Le dioxyde de carbone gazeux,  $\text{CO}_{2(g)}$ , est d'abord solubilisé dans l'eau ( $\text{CO}_2$  dissous est noté sans indice) puis hydraté en dihydrogénocarbonate  $\text{H}_2\text{CO}_3$  qui est alors impliqué dans des réactions acido-basiques. Les constantes cinétiques et thermodynamiques ci-dessus ont été mesurées dans l'eau à 300 K.

**Question 5.**

**Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) à propos de  $\text{CO}_2$  :**

- A) Le dioxyde de carbone est une molécule polaire.
- B) L'atome de carbone de  $\text{CO}_2$  est hybridé  $\text{sp}$ .
- C) L'atome de carbone de  $\text{CO}_2$  possède une lacune électronique.
- D) Le dioxyde de carbone est linéaire car le carbone est hybridé  $\text{sp}^2$ .
- E) Les orbitales moléculaires  $\pi$  du  $\text{CO}_2$  sont coplanaires.

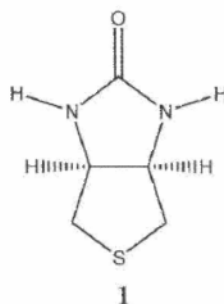
**Question 6.**

**Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) à propos des formes hydratées de  $\text{CO}_2$  :**

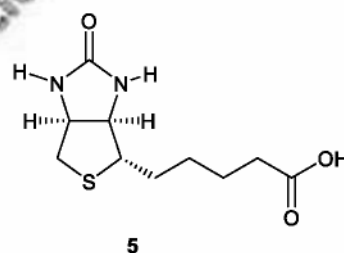
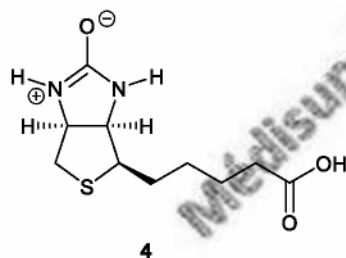
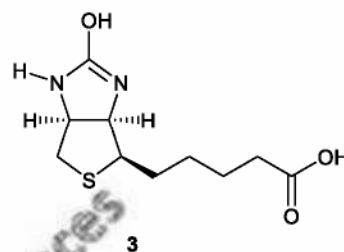
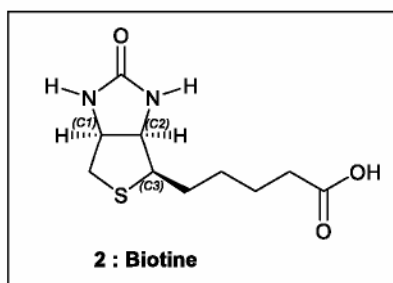
- A) A  $\text{pH} = 7$ ,  $\text{HCO}_3^-$  est l'espèce prédominante.
- B) A  $\text{pH} = 7$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  est l'espèce prédominante parce qu'elle a plus de formes mésomères que  $\text{HCO}_3^-$ .
- C) L'atome de carbone de  $\text{HCO}_3^-$  est tétraédrique.
- D)  $\text{HCO}_3^-$  est plus soluble dans l'eau que  $\text{CO}_2$ .
- E) Un abaissement de  $\text{pH}$  facilite la solubilisation de  $\text{CO}_2$  dans l'eau.

IIB/ Autour de la biotine

La biotine est un composé dérivé d'une molécule bicyclique **1** représentée ci-dessous :



La structure de la biotine **2** ainsi que celles d'autres composés apparentés **3**, **4** et **5** sont représentées ci-dessous :



**Question 14.**

**Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) :**

- A) La molécule **3** est une forme tautomère de la biotine **2**.
- B) La molécule **4** est une forme tautomère de la biotine **2**.
- C) La molécule **5** est un diastéréoisomère de la biotine **2**.
- D) Les deux atomes d'azote de la biotine **2** sont hybridés  $sp^2$  et le doublet non-liant de chacun de ces atomes est dans une orbitale p.
- E) Les deux atomes d'azote de la biotine **2** sont hybridés  $sp^3$  et le doublet non-liant de chacun de ces atomes est dans une orbitale  $sp^3$ .

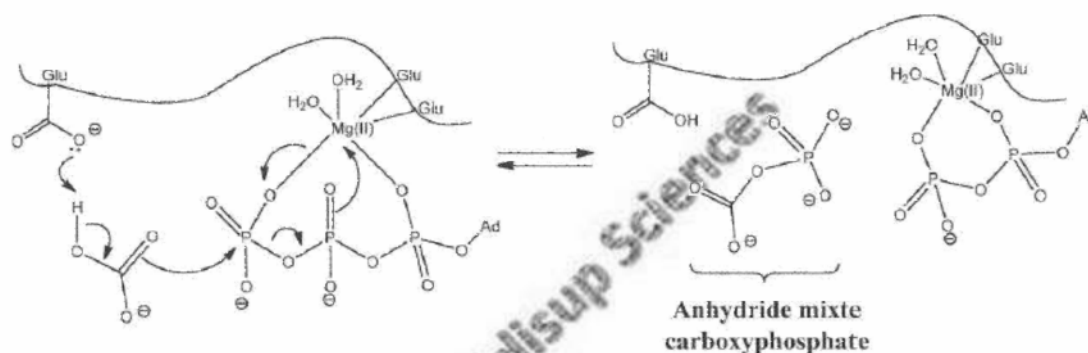
**Question 15.**

**D'après la structure de la biotine 2 et en sachant que le pKa de la fonction COOH vaut 4,6 dans l'eau, cocher la(les) proposition(s) correcte(s) :**

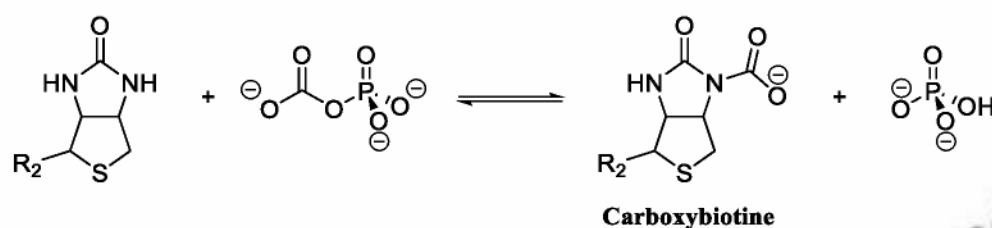
- A) La biotine est une molécule apolaire.
- B) Le fragment urée HN(CO)NH de la biotine peut établir des interactions par liaisons hydrogène avec un solvant adéquat.
- C) La biotine est plus soluble dans l'hexane que dans l'eau.
- D) La biotine est plus soluble dans l'eau à pH = 11 que dans l'eau à pH = 2.
- E) Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

**IIC/ Carboxylation de la biotine**

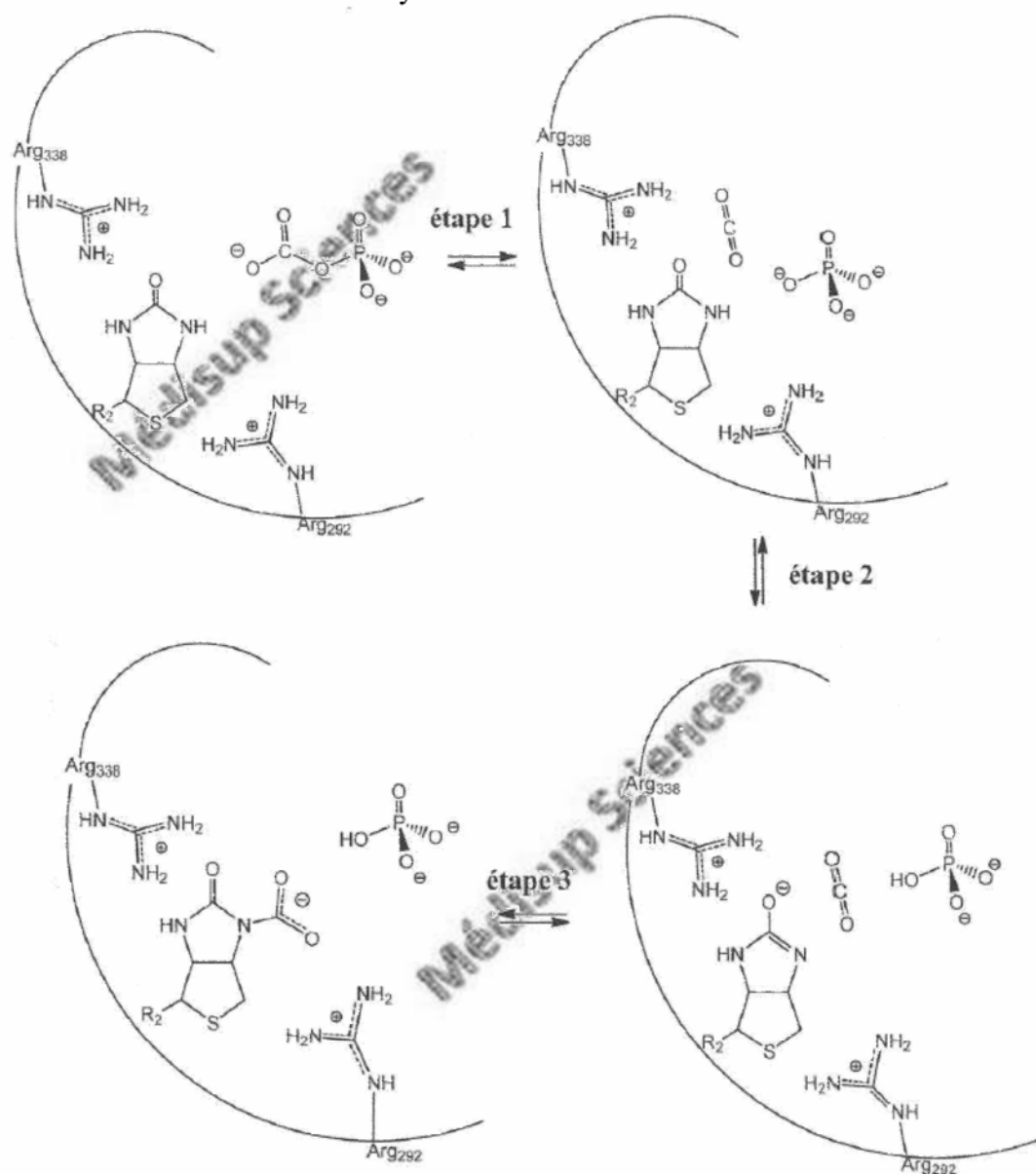
$\text{HCO}_3^-$  est un très mauvais électrophile. La carboxylation de la biotine nécessite donc l'activation de cet anion.  $\text{HCO}_3^-$  est activé par phosphorylation par l'ATP en un anhydride mixte carboxyphosphate. La biosynthèse de cet anhydride mixte procède selon le mécanisme concerté présenté ci-dessous, avec la participation d'un ion  $\text{Mg}^{2+}$  :



L'anhydride mixte formé par réaction de l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  avec l'ATP transfère ensuite son groupement  $\text{CO}_2$  à la biotine pour former la carboxybiotine selon le bilan suivant :



Cette réaction correspond globalement à une substitution nucléophile sur un carbonyle. Une étude récente a montré que cette réaction peut être décomposée en trois étapes schématisées ci-dessous au site actif de l'enzyme :



**Question 17.**

**Dans une première étape, l'anhydride mixte  $\text{O}_2\text{COPO}_3^{2-}$  subit une décarboxylation pour former  $\text{CO}_2$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ . Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) :**

- ☐ A) Cette décarboxylation est facilitée car le phosphate se comporte comme un puits à électrons en raison de l'effet mésomère accepteur de la liaison P=O.
- ☒ B) Le degré d'oxydation de l'atome de carbone de l'anhydride mixte a été modifié.
- ☒ C) Le degré d'oxydation de l'atome de carbone de l'anhydride mixte est +III.
- ☐ D) Les liaisons PO dans l'ion phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) sont toutes identiques.
- ☐ E) Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

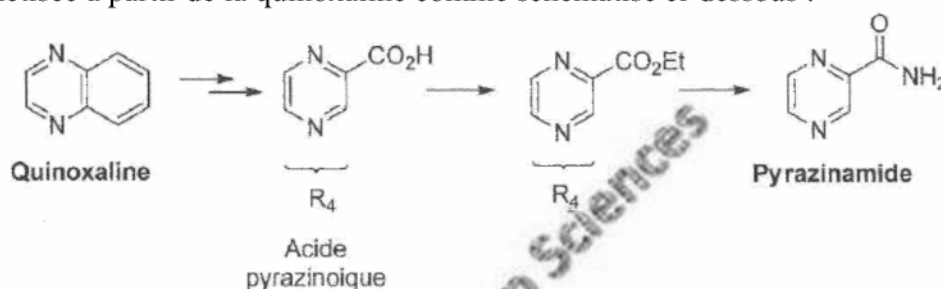
**Question 18.**

**Dans une deuxième étape, une des fonctions NH de la biotine est déprotonée. Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) :**

- A) Sous sa forme neutre  $\text{-NH(CO)NH-}$ , la biotine présente un atome d'oxygène plus basique que ses atomes d'azote.
- B) La base conjuguée de la biotine est stabilisée par résonance.
- ~~C) La déprotonation de la biotine est facilitée par son interaction avec le groupement guanidinium de l'arginine 338.~~
- D) La déprotonation de la biotine est possible parce que l'ion hydrogénophosphate ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) formé est plus basique que l'ion phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).
- E) Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

**III/ ETUDE D'UN INHIBITEUR DE LA BIOSYNTHESE DES ACIDES GRAS**

Le pyrazinamide est un médicament utilisé pour traiter la tuberculose. Il a été montré que c'est un inhibiteur de la biosynthèse des acides gras à chaîne courte. Cette molécule peut être synthétisée à partir de la quinoxaline comme schématisé ci-dessous :



**Question 30.**

**Concernant les composés pyrazinamide et quinoxaline, cocher le(les) proposition(s) correcte(s) :**

- A) Ces deux composés sont aromatiques parce qu'ils présentent chacun 10 électrons délocalisés sans discontinuité dans leur système cyclique.
- B) La pyrazinamide est une molécule plus polaire que la quinoxaline.
- C) Tous les atomes de la quinoxaline sont dans le même plan.
- D) L'état d'hybridation de tous les atomes d'azote de ces deux molécules est  $\text{sp}^2$ .
- E) Le doublet d'électrons non-liants de tous les atomes d'azote de ces deux molécules est dans une orbitale moléculaire de type  $\text{sp}^2$ .

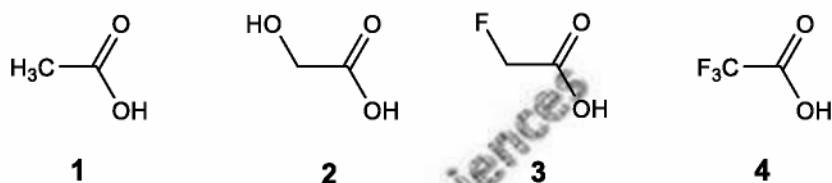
| TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS |                |                 |                      |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                   |                   |                   |                 |                  |                |              | 18 VIIIA      |
|---------------------------------|----------------|-----------------|----------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|------------------|----------------|--------------|---------------|
| PÉRIODE                         | 1 IA           |                 |                      |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                   |                   | 16 VIA            |                 | 17 VIIA          |                | 18 VIIIA     |               |
|                                 | 1              | 2               |                      |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                   |                   | 16                | 17              | 18               |                |              |               |
| 1                               | H<br>HYDROGÈNE | He<br>HÉLIUM    |                      |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                   |                   |                   |                 |                  |                |              |               |
| 2                               | Li<br>LITHIUM  | Be<br>BÉRYLLIUM |                      |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                   |                   | B<br>BORE         | C<br>CARBONE    | N<br>AZOTE       | O<br>OXYGÈNE   | F<br>FLUOR   | Ne<br>HÉLIUM  |
| 3                               | Na<br>SODIUM   | Mg<br>MAGNÉSIE  |                      |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                   |                   | Al<br>ALUMINE     | Si<br>SILICIE   | P<br>PHOSPHORE   | S<br>SOUFRE    | Cl<br>CHLORÉ | Ar<br>ARGON   |
| 4                               | K<br>POTASSIUM | Ca<br>CALCAIRE  | Sc<br>SCANDIUM       | Ti<br>TITANE    | V<br>VANADIUM    | Cr<br>CHROME     | Mn<br>MANGANESE  | Fe<br>FER        | Co<br>COBALT     | Ni<br>NICKEL      | Cu<br>CUivre      | Zn<br>ZINC        | Ga<br>GALLIUM     | Ge<br>GERMANIUM | As<br>ARSENIC    | Se<br>SELENIUM | Br<br>BROME  | Kr<br>KRYPTON |
| 5                               | Rb<br>RUBIDIUM | Sr<br>STRONTIUM | Y<br>YTRIUM          | Zr<br>ZIRCONIUM | Nb<br>NIOBIUM    | Mo<br>MOLYBDÈME  | Tc<br>TECHNÉTIUM | Ru<br>RUTHÉNIUM  | Rh<br>RHODIUM    | Pd<br>PALLADIUM   | Ag<br>ARGENT      | Cd<br>CADMIUM     | In<br>INDIUM      | Sn<br>ÉTAIN     | Sb<br>ANTIMOINE  | Te<br>TÉLUR    | I<br>IOD     | Xe<br>XÉNON   |
| 6                               | Cs<br>CÉSURIUM | Ba<br>BARYUM    | La-Lu<br>Lanthanides | Hf<br>HAFNIUM   | Ta<br>TANTALE    | W<br>TUNGSTÈNE   | Re<br>RHÉNIUM    | Os<br>OSMIUM     | Ir<br>IRIDIUM    | Pt<br>PLATINE     | Au<br>OR          | Hg<br>MERCURE     | Tl<br>THALLIUM    | Pb<br>PLOMB     | Bi<br>BISMUTH    | Po<br>POLONIUM | At<br>ASTATE | Rn<br>RADON   |
| 7                               | Fr<br>FRANCIUM | Ra<br>RADIUM    | Ac-Lr<br>Actinides   | Rf<br>RUTHÉNIUM | Db<br>DUBNIUM    | Sg<br>SEABORGIUM | Bh<br>BOHR       | Hs<br>HASSENIUM  | Mt<br>MEITNERIUM | Uun<br>UNILANCIUM | Uun<br>UNILANCIUM | Uun<br>UNILANCIUM | Uuq<br>UNILANCIUM |                 |                  |                |              |               |
| Lanthanides                     |                |                 |                      |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                   |                   |                   |                 |                  |                |              |               |
| 6                               | La<br>LANTHANE | Ce<br>CÉRIUM    | Pr<br>PRASEODYME     | Nd<br>NÉODYME   | Pm<br>PROMÉTHIUM | Sm<br>SAMARIUM   | Eu<br>EUROPEUM   | Gd<br>GADOLINIUM | Tb<br>TERBIUM    | Dy<br>DYSPROSIUM  | Ho<br>HOLMIUM     | Er<br>ERBIUM      | Tm<br>THULIUM     | Yb<br>YTBRIUM   | Lu<br>LUTÉTIUM   |                |              |               |
| Actinides                       |                |                 |                      |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                   |                   |                   |                 |                  |                |              |               |
| 7                               | Ac<br>ACTINIUM | Th<br>THORIUM   | Pa<br>PROCTINIUM     | U<br>URANIUM    | Np<br>NEPTUNIUM  | Pu<br>PLUTONIUM  | Am<br>AMÉRICIUM  | Cm<br>CURIUM     | Bk<br>BERKELIUM  | Cf<br>CALIFORNIUM | Es<br>EINSTEINIUM | Fm<br>FERMIUM     | Md<br>MÉGLÉSIUM   | No<br>NOBELIUM  | Lr<br>LAWRENCIUM |                |              |               |

**Question n°1** On considère la molécule  $\text{PCl}_3$ .

**Indiquer la ou les bonne(s) réponse(s).**

- A. D'après la théorie VSEPR, l'atome de phosphore est de type  $\text{AX}_3$ .
- B. La géométrie de la molécule est bipyramide trigonale.
- C. La géométrie de la molécule est trigonale plane.
- D. La configuration électronique de l'état fondamental du phosphore est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$  et il y a trois électrons célibataires.
- E. D'après la théorie VSEPR, l'atome de phosphore est de type  $\text{AX}_3\text{E}_1$ .

**Question n°3** On considère la série d'acides carboxyliques suivante dont on souhaite attribuer le  $\text{pK}_a$ .



**Indiquer la bonne réponse.**

- A.  $\text{pK}_a(1) = 2,6$     $\text{pK}_a(2) = 4,8$     $\text{pK}_a(3) = 0,3$     $\text{pK}_a(4) = 3,8$
- B.  $\text{pK}_a(1) = 4,8$     $\text{pK}_a(2) = 2,6$     $\text{pK}_a(3) = 3,8$     $\text{pK}_a(4) = 0,3$
- C.  $\text{pK}_a(1) = 0,3$     $\text{pK}_a(2) = 2,6$     $\text{pK}_a(3) = 3,8$     $\text{pK}_a(4) = 4,8$
- D.  $\text{pK}_a(1) = 3,8$     $\text{pK}_a(2) = 4,8$     $\text{pK}_a(3) = 2,6$     $\text{pK}_a(4) = 0,3$
- E.  $\text{pK}_a(1) = 4,8$     $\text{pK}_a(2) = 3,8$     $\text{pK}_a(3) = 2,6$     $\text{pK}_a(4) = 0,3$

**Question n°2 Indiquer la ou les bonne(s) réponse(s).**

- A. Dans la molécule  $\text{BCl}_3$ , l'atome de bore porte un doublet non liant et la molécule a une géométrie trigonale plane.
- B. Dans la molécule  $\text{H}_2\text{CO}$ , les angles des liaisons O-C-H et H-C-H sont proches de  $120^\circ$ .
- C. La géométrie d'une molécule de type  $\text{AX}_n\text{E}_m$  dépend uniquement du nombre  $m$  de doublets non-liants sur l'atome central A.
- D. L'atome de soufre dans  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  est du type  $\text{AX}_4$ . La géométrie de la molécule est donc de type pyramide trigonale.
- E. Dans une liaison  $\pi$ , la probabilité de trouver un électron sur l'axe reliant les noyaux des atomes formant cette liaison est très grande.

**Question n°2** On considère l'atome de phosphore.

**Indiquer la ou les bonne(s) réponse(s) concernant cet élément**

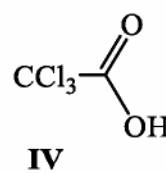
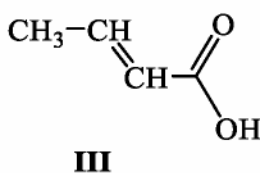
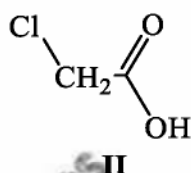
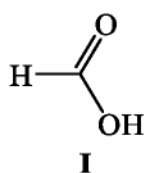
- A. Dans la configuration électronique la plus stable du phosphore, il y a trois électrons célibataires.
- B. L'électronégativité du phosphore est inférieure à celle du silicium.
- C. L'énergie d'un électron dans l'atome de phosphore est donnée, en eV, par la formule :  

$$E_n = -13,6 \frac{(15)^2}{n^2}.$$
- D. La structure de Lewis la moins chargée des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  présente trois liaisons simples et une liaison double et la géométrie du phosphore y est trigonale.
- E. Les longueurs des liaisons impliquant le phosphore dans  $\text{PO}_4^{3-}$  sont toutes identiques.

**Question n°6 Indiquer la ou les proposition(s) correcte(s)** portant sur les espèces chimiques suivantes :  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$  (dimère de  $\text{NO}_2$  qui possède une liaison N-N)

- A.  $\text{NO}_2^+$  a une géométrie trigonale plane.
- B.  $\text{NO}_2^-$  a une géométrie trigonale.
- C.  $\text{NO}_2^-$  a une géométrie linéaire.
- D.  $\text{N}_2\text{O}_4$  possède 7 liaisons dans sa structure de Lewis qui respecte la règle de l'octet.
- E. Les atomes d'azote sont de type  $\text{sp}^2$  dans  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

**Question n°9** On considère les 4 molécules suivantes dont on veut classer le caractère acide par ordre décroissant.



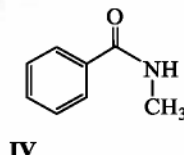
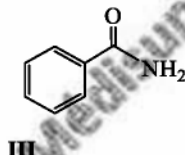
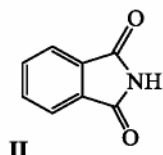
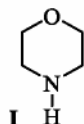
Indiquer la proposition correcte

- A. II > III > IV > I
- B. I > IV > III > II
- C. IV > II > I > III
- D. II > IV > I > III
- E. II > III > I > IV

2017

**Question n°5**

On considère les 4 molécules suivantes dont on veut classer, par ordre croissant, le caractère basique.



Indiquer la bonne réponse.

- A. II < IV < I < III
- B. I < IV < III < II
- C. II < III < IV < I
- D. II < I < IV < III
- E. IV < II < III < I

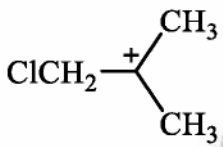
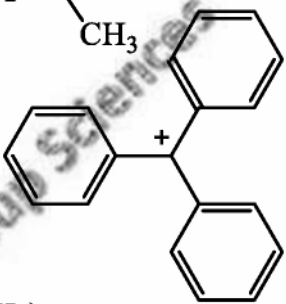
**Question n° 2**

**Indiquer la(ou les) proposition(s) correcte(s) :**

- A. Une liaison  $\pi$  résulte de l'interaction de deux orbitales hybrides  $sp^2$ .
- B. Les orbitales  $\pi$  d'une triple liaison sont perpendiculaires.
- C. L'atome d'azote possède, à l'état fondamental, deux électrons non appariés de spins opposés.
- D. D'après la théorie VSEPR l'atome d'azote dans  $NO_2^-$  est  $AX_2E_1$ .
- E. L'électronégativité de l'azote est plus faible que celle du phosphore.

**Question n° 3**

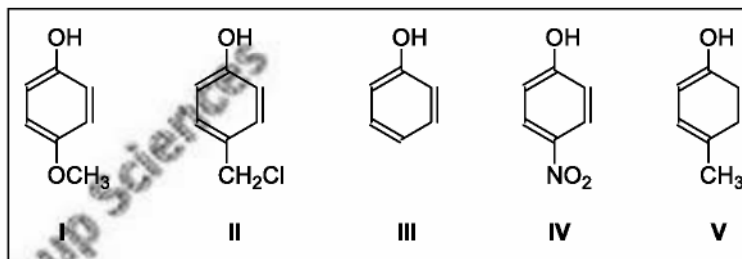
**Indiquer la proposition qui donne le classement des carbocations par ordre de stabilité croissante**

- 1  $CH_3-\overset{+}{CH}-CH=CH_2$
- 2 
- 3 
- 4  $C(CH_3)_3^+$

- A.  $2 < 1 < 3 < 4$
- B.  $2 < 4 < 1 < 3$
- C.  $3 < 4 < 1 < 2$
- D.  $4 < 3 < 2 < 1$
- E.  $1 < 3 < 2 < 4$

2014

**QCM 4 :** Classer les composés I à V par ordre d'acidité croissante en indiquant la proposition correcte :

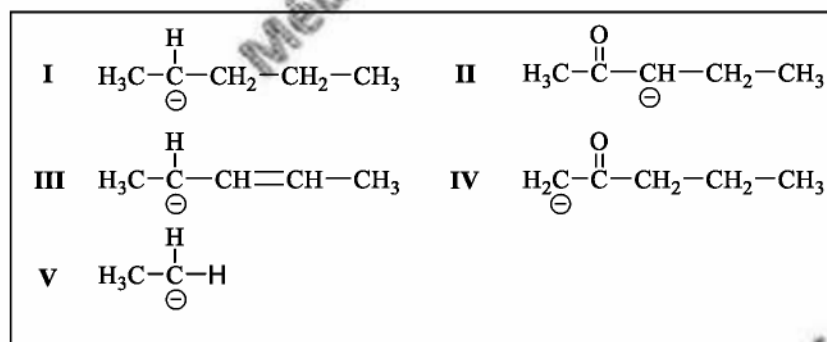


- A) V < IV < II < III < I  
 B) I < V < II < IV < III  
 C) I < III < II < IV < V  
 D) I < V < III < II < IV  
 E) I < II < III < IV < V

2013

7.

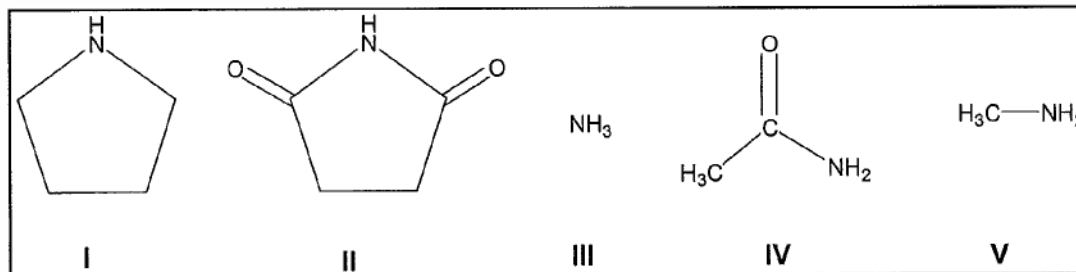
Cocher la réponse qui donne par ordre décroissant la stabilité des carbanions



- A- I > II > III > IV > V  
 B- IV > II > III > V > I  
 C- II > I > V > IV > III  
 D- IV > II > III > I > V  
 E- III > I > V > IV > II

**Q4**

On veut classer les composés **I** à **V** par ordre de basicité décroissante.



Indiquer *le classement correct*.

- A) II > IV > III > V > I.
- B) I > III > V > IV > II.
- C) I > V > III > IV > II.
- D) II > III > IV > V > I.
- E) I > V > III > II > IV.

**Q5**

Concernant la question **Q4**, indiquer *la (ou les) proposition (s) correcte (s)* :

- A) Le méthyle du composé **V** enrichit le doublet de l'azote.
- B) Le groupement NH<sub>2</sub> de **IV** est un groupement mésomère donneur.
- C) Les fonctions C=O de **II** enrichissent le doublet de l'azote.
- D) Le groupement NH<sub>2</sub> a un effet +I et +M.
- E) Dans le composé **I** le doublet de l'azote participe à la mésomérie.

**Exercice 1 : Atomistique.**

**Q1 – Quelle(s) est (sont) la (les) proposition(s) exacte(s) parmi les suivantes :**

- A :** Tous les isotopes ont le même nombre de neutrons.
- B :** Pour déterminer la configuration électronique d'un atome, on utilise les règles de Hund, Pauli, Lewis et Klechkowsky.
- C :** Un électron peut avoir ses 4 nombres quantiques selon la relation :  $n = l - 1 = m = s$ .
- D :** Pour le Zinc, la sous-couche 3d est de niveau énergétique supérieur à la 4s.
- E :** La présence de doublets non liants dans la molécule d'eau entraîne un angle inférieur à 120° sur sa forme géométrique suivant le modèle V.S.E.P.R.

**Q21.**

Cochez la proposition qui donne le classement des carbocations suivants par ordre de stabilité croissante:

- A) I < II < III < IV
- B) I < IV < III < II
- C) II < IV < III < I
- D) I < III < II < IV
- E) IV < I < III < II

