

UE1 - Chimie

Annales classées

Équilibres acido-basiques

SUJET

1	2.2	1	H	1.0079	2	He	4.0026
3	1.0	4	Li	6.941	5	B	10.811
2	1.5		Be	9.0122	6	C	12.011
11	0.9	12	Na	22.990	13	Al	26.982
3	1.2		Mg	24.305	14	Si	28.086
19	0.8	20	K	39.098	15	P	30.974
4	1.0		Ca	40.078	16	S	32.066
37	0.8	38	Rb	85.468	17	Cl	35.453
5	0.9		Sr	87.62	18	Ar	39.948
55	0.7	56	Cs	132.91	19	K	39.948
6	0.9		Ba	137.33	20	Ca	40.078
87	0.7	88	Fr	(223)	21	Sc	44.956
7	0.9		Ra	(226)	22	Ti	47.867
					23	V	50.942
					24	Cr	51.996
					25	Mn	54.938
					26	Fe	55.845
					27	Co	58.933
					28	Ni	58.693
					29	Cu	63.546
					30	Zn	65.39
					31	Ga	69.723
					32	Ge	72.64
					33	As	74.922
					34	Se	78.96
					35	Br	79.904
					36	Kr	83.80
					37	Rb	85.468
					38	Sr	87.62
					39	Y	88.906
					40	Zr	91.224
					41	Nb	92.906
					42	Mo	95.94
					43	Tc	(98)
					44	Ru	101.07
					45	Rh	102.91
					46	Pd	106.42
					47	Ag	107.87
					48	Cd	112.41
					49	In	114.82
					50	Sn	118.71
					51	Sb	121.76
					52	Te	127.60
					53	I	126.90
					54	Xe	131.29
					55	Cs	132.91
					56	Ba	137.33
					57-71	La-Lu	178.49
					72	Hf	178.49
					73	Ta	180.95
					74	W	183.84
					75	Re	186.21
					76	Os	190.23
					77	Ir	192.22
					78	Pt	195.08
					79	Au	196.97
					80	Hg	200.59
					81	Tl	204.38
					82	Pb	207.2
					83	Bi	208.98
					84	Po	(209)
					85	At	(210)
					86	Rn	(222)

Z

→

26

1.8

←

ELECTRONEGATIVE

1.8

A

→

55.845

Fe

21	1.3	22	1.5	23	1.6	24	1.6	25	1.5	26	1.8	27	1.9	28	1.9	29	1.9	30	1.6	31	1.6	32	1.8	33	2.0	34	2.4	35	2.8	36
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr															
44.956	47.867	50.942	51.996	54.938	55.845	58.933	58.693	63.546	65.39	69.723	72.64	74.922	78.96	79.904	83.80															
39	1.2	40	1.4	41	1.5	42	1.8	43	1.9	44	2.2	45	2.2	46	2.2	47	1.7	48	1.4	49	1.7	50	1.8	51	1.9	52	2.1	53	2.5	54
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe															
88.906	91.224	92.906	95.94	(98)	101.07	102.91	106.42	107.87	112.41	114.82	118.71	121.76	127.60	126.90	131.29															
57-71	72	1.3	73	1.5	74	1.7	75	1.9	76	2.2	77	2.2	78	2.2	79	2.4	80	1.9	81	1.8	82	1.8	83	1.8	84	2.0	85	2.2	86	
	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn															
	178.49	180.95	183.84	186.21	190.23	192.22	195.08	196.97	200.59	204.38	207.2	208.98	(209)	(210)	(222)															
	La-Lu																													
89-103																														

ELECTRONEGATIVITE

Z → 1.8 ←

Fe

A → 55.845

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\ln(x) = 2,3 \log(x)$$

$$\text{à } T = 300 \text{ K : } RT = 5/2 \text{ kJ.mol}^{-1} = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$2,3 RT = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$$

■ Exponentielle, Logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10.

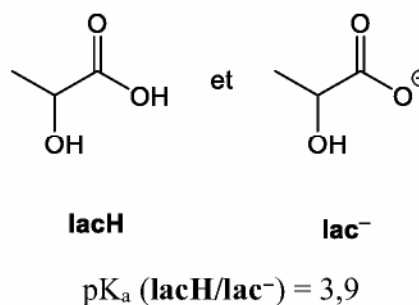
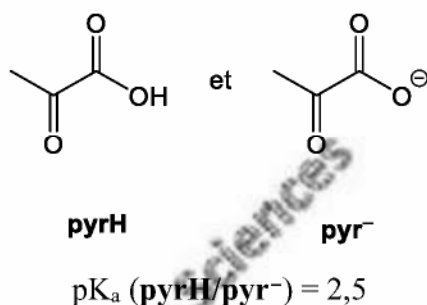
X	5	0,05	0,01
e^x	148,4	2,7	1,01
$\ln(x)$	1,62	-3,0	-4,6
$\log(x)$	0,65	-1,3	-2

(Certaines valeurs ont été arrondies afin de simplifier les calculs)

La numérotation des réactions et des composés est spécifique à chaque partie.

Les « aides au calcul, après arrondis » proposées doivent être utilisées lors du choix des propositions.

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



Question 20 : On dispose de trois solutions d'un litre :

Solution **S1** : pyruvate **pyr⁻** de concentration $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Solution **S2** : l'acide lactique **lacH** de concentration $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Solution **S3** : l'acide trifluoroacétique **tfaH** de $pH = 0,8$ et de concentration $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

On considère l'acide trifluoroacétique tfaH comme un acide faible.

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

- A.** La valeur de pH de la solution **S1** est donnée par la formule :
 $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log[\text{pyr}^-])$
- B.** La valeur de pH de la solution **S1** vaut 7,6.
- C.** La valeur du pH de la solution **S2** est donnée par la formule :
 $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log[\text{lacH}])$
- D.** La valeur de pH de la solution **S2** vaut 3,9.
- E.** La valeur de $pK_a(\text{tfaH/tfa})$ est égale à 3.

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\ln(x) = 2,3 \log(x)$$

$$\text{à } T = 300 \text{ K : } RT = 5/2 \text{ kJ.mol}^{-1} = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$2,3 RT = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$$

■ Exponentielle, Logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10.

X	4	2	0,05
e^x	55	7,4	1,1
$\ln(x)$	1,4	0,7	-3
$\log(x)$	0,6	0,3	-1,3

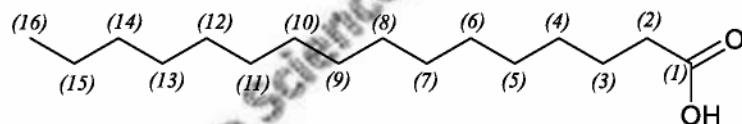
(Certaines valeurs ont été arrondies afin de simplifier les calculs)

La numérotation des composés est spécifique à chaque partie.

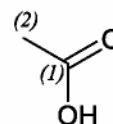
Les « aides au calcul, après arrondis » proposées doivent être utilisées lors du choix des propositions.

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

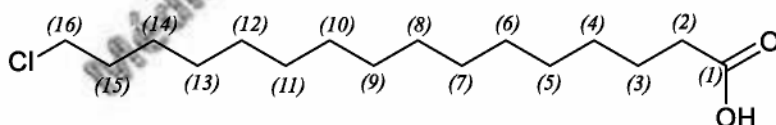
On s'intéresse à l'acide palmitique (**PalmH**), de formule $C_{16}H_{32}O_2$, un acide gras saturé, et à l'acide acétique (**AcetH**) et à des formes de ces acides portant un atome de chlore. Les structures des deux acides sont montrées ci-dessous :



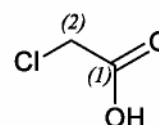
Acide palmitique PalmH



Acide acétique AcetH



Acide palmitique PalmH-Cl



Acide acétique AcetH-Cl

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

Question 17 : Concernant l'acide AcetH dissous dans l'eau, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Dans l'eau à $pH = 7$ fixé **AcetH** se comporte comme une base faible.
- B. Dans l'eau à $pH = 7$ fixé les formes **AcetH** et **Acet⁻** existent avec $[\text{Acet}^-] < [\text{AcetH}]$.
- C. La solution d'une mole de **AcetH** dans 0,25 L d'eau a un pH de 2,2.
- D. En ajoutant 0,25 L d'une solution d' HCl 0,1M à une solution d'une mole de **AcetH** dans 0,25 L d'eau le pH est égal à 1,3.
- E. Si on ajoute 0,25 L d'une solution de $NaOH$ 0,1M à une solution d'une mole de **AcetH** dans 0,25 L d'eau le pH se calcule avec la relation de Henderson-Hasselbalch.

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\text{Ln}(x) = 2,3 \log(x)$$

$$\text{à } T = 300 \text{ K} : RT = 5/2 \text{ kJ.mol}^{-1} = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$2,3 RT = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$$

■ Exponentielle, Logarithme népérien et logarithme décimal.

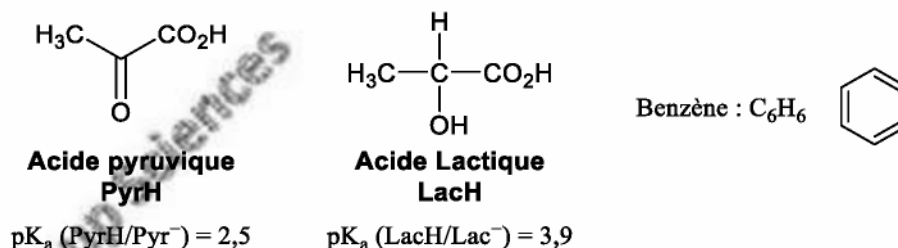
X	52	10	4	1,1	0,9	0,05	10^{-3}	-0,05	-52
e^x	4×10^{22}	22×10^3	55	3	2,5	1,05	1	1	$2,6 \times 10^{-23}$
$\text{Ln}(x)$	4	2,3	1,4	0,1	-0,1	-3	-7	/	/
$\log(x)$	1,7	1	0,6	0,04	-0,05	-1,3	-3	/	/

(Certaines valeurs ont été arrondies afin de simplifier les calculs.)

Les « aides au calcul, après arrondis » proposées doivent être utilisées lors du choix des propositions.

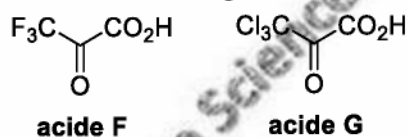
Partie I.2.

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 :



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

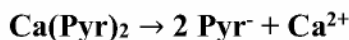
- A. L'acide pyruvique est mieux solubilisé dans l'eau que dans un solvant apolaire comme le benzène.
- B. L'acide pyruvique est un acide plus fort que l'acide lactique grâce à l'effet mésomère accepteur de la fonction $C=O$.
- C. L'acide **F** ci-dessous présente une valeur de pK_a inférieure à celle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



- 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.

Question 5 : La dissolution dans l'eau de l'acide lactique et du sel de pyruvate de calcium ($Ca(Pyr)_2$) est représentée ci-dessous.

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



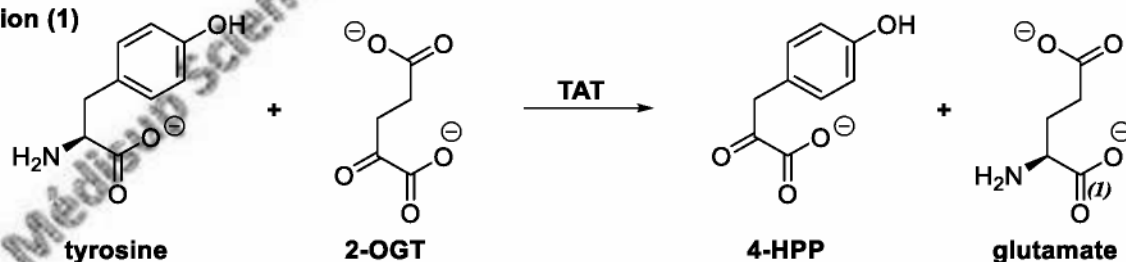
- A. Le pH d'une solution d'acide lactique 1 mol.L^{-1} est plus élevé que celui d'une solution de 2 mol d'acide pyruvique dans 500 mL d'eau.
- B. Une solution aqueuse de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de **Ca(Pyr)₂** a un pH de 8,4.
- C. Une solution aqueuse de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de **Ca(Pyr)₂** a un pH de 8,25.
- D. Une solution aqueuse de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de **Ca(Pyr)₂** a un pH de 1,4.
- E. Une solution aqueuse de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de **Ca(Pyr)₂** a un pH de 1,25.

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.

ANNALES CLASSEES CORRIGÉES SUPPLEMENTAIRES

UNIVERSITE DE PARIS – Session 2

2023

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\ln(x) = 2,3 \log(x)$$

$$\text{à } T = 300 \text{ K} : RT = 5/2 \text{ kJ.mol}^{-1} = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

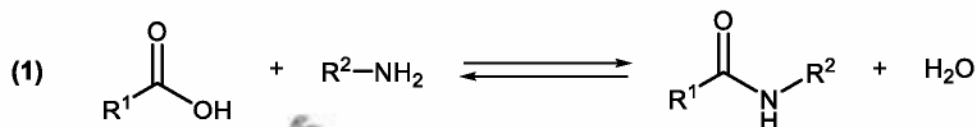
$$2,3 RT = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$$

■ **Exponentielle, Logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10.**

Le choix des valeurs dans les exercices où un calcul est requis a été fait de manière à ce qu'aucune autre aide numérique ne soit nécessaire.

- La numérotation des réactions et des composés est spécifique à chaque partie.

La réaction (1) ci-dessous est étudiée en milieu aqueux dans les conditions standard, à 300 K et à pH = 7. Dans ces conditions, la réaction (1) n'est pas spontanée dans le sens direct (gauche vers droite).



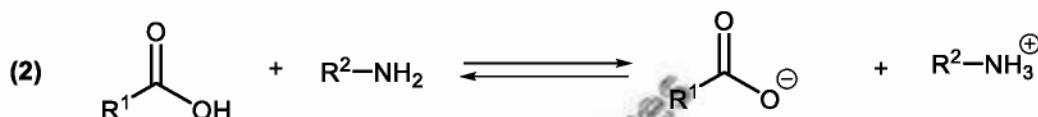
Les pKa des fonctions acido-basiques sont les suivantes :

$$\text{pK}_a(\text{R}^1\text{COOH}/\text{R}^1\text{COO}^-) = 4 ; \text{pK}_a(\text{R}^2\text{NH}_3^+/\text{R}^2\text{NH}_2) = 10 ;$$

$$\text{pK}_a(\text{R}^1\text{C(O)NHR}^2/\text{R}^1\text{C(O)NR}^2) = 21$$

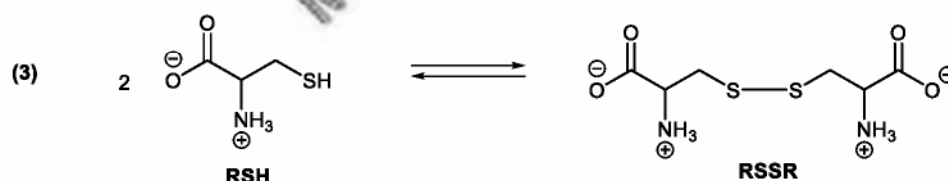
Question 17 : Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Dans l'eau à pH = 7, les espèces majoritaires sont R^1COOH et R^2NH_2 .
- B. En mélangeant R^1COOH et R^2NH_2 en quantité équimolaire dans l'eau à pH = 7, cette valeur de pH reste inchangée.
- C. Dans l'eau à pH = 7, la réaction (2) ci-dessous est plus rapide que la réaction (1).



- D. $K_{(2)} > 10^4$
- E. La réaction (2) déplace la réaction (1) dans le sens direct.

Question 19 : La cystine RSSR résulte d'une réaction d'oxydo-réduction entre deux acides aminés cystéine RSH comme montré ci-dessous (réaction 3) :



La cystine RSSR présente 4 valeurs de pKa :

$$\text{pK}_a(1) = 1,5, \text{pK}_a(2) = 3, \text{pK}_a(3) = 7,8, \text{pK}_a(4) = 10$$

Concernant la cystine RSSR, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Dans l'eau, l'espèce majoritaire est l'espèce non chargée.
- B. Dans l'eau, l'espèce majoritaire est la forme zwitterionique.
- C. Si on dissout 0,1 mol de RSSR dans 1 L d'eau, le pH = 2,2.
- D. Si on dissout 0,2 mol de RSSR dans 1 L d'eau, le pH = 5,4.
- E. A une solution contenant $2,0 \times 10^{-3}$ mol de RSSR dans 100 mL d'eau, on ajoute 2 mL d'une solution aqueuse de soude (NaOH) de concentration $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH de la solution résultante est égal à 8,9.

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\ln(x) = 2,3 \log(x)$$

$$\text{à } T = 300 \text{ K : } RT = 5/2 \text{ kJ.mol}^{-1} = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$2,3 RT = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$$

■ Exponentielle, Logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10.

X	52	10	4	1,1	0,9	0,333	0,05	10^{-3}	$0,5 \cdot 10^{-4}$	-0,05	-52
e^x	4×10^{22}	22×10^3	55	3	2,5	1,4	1,05	1	1	1	$2,6 \times 10^{-23}$
$\ln(x)$	4	2,3	1,4	0,1	-0,1	-1,1	-3	-7	-7,6	/	/
$\log(x)$	1,7	1	0,6	0,04	-0,05	-0,5	-1,3	-3	-4,3	/	/

(Certaines valeurs ont été arrondies afin de simplifier les calculs)

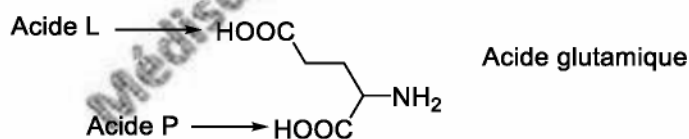
La numérotation des composés est spécifique à chaque partie.

Les « aides au calcul, après arrondis » proposées doivent être utilisées lors du choix des propositions.

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

Dans les questions 16, 17 et 18, on étudie l'acide glutamique dont la structure est donnée ci-dessous. Ce composé possède trois couples acido-basiques, dont deux fonctions acides carboxyliques, la première sur la chaîne principale, notée acide P, la seconde sur la chaîne latérale, notée acide L.

Les pK_a des fonctions acido-basiques sont les suivantes : $pK_{a1} = 2.2$; $pK_{a2} = 4.2$; $pK_{a3} = 9.7$
On donne : $\text{Log } 0.5 \cdot 10^{-4} = -4,3$; $\text{Log } 0.333 = -0,5$



Question 16 : Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. A pH physiologique ($\text{pH} = 7,2$), l'espèce majoritaire est zwitterionique.
- B. Le pH isoélectrique de l'acide glutamique est $\text{pH}_i = 3,2$.
- C. C'est le couple acido-basique correspondant à l'acide P (chaîne principale) qui possède la valeur de pK_a le plus faible.
- D. A $\text{pH} = 3$, l'espèce majoritaire est à la fois un ampholyte et un zwitterion.
- E. L'effet inductif attracteur du groupement NH_3^+ stabilise la charge négative du carboxylate COO^- du couple acido-basique de la chaîne principale (acide P).

Question 17 : On dose 10 mL d'une solution d'acide glutamique ($c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à l'aide de 7,5 mL d'une solution de soude NaOH de concentration $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

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

- A. A la fin du dosage, la solution a un pH de 6,95
- B. A la fin du dosage, la solution a un pH de 9,7.
- C. A la fin du dosage, le pH est imposé par la concentration en ions OH^- n'ayant pas réagi.
- D. A la fin du dosage, il reste $0.05 \times 10^{-4} \text{ mol}$ d'acide glutamique sous forme diacide.
- E. Si on utilise le même volume d'une solution d'acide glutamique de concentration $c = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à la fin du dosage, la solution aura un pH de 4,7.

Question 18 : On ajoute à présent 8 mL d'une solution de HCl de concentration $c = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ à 32 mL d'une solution 1 mol.L^{-1} d'acide glutamique.

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

- A. A la fin du dosage, il reste $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de H_3O^+ en solution.
- B. A la fin du dosage, c'est le nombre de moles de H_3O^+ restant en solution qui impose le pH de la solution.
- C. A la fin du dosage, tout l'acide glutamique a réagi avec l'acide chlorhydrique.
- D. HCl se dissocie complètement en solution aqueuse.
- E. A la fin de la réaction, la solution aura un pH de 1,15.

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\text{Ln}(x) = 2,3 \log(x)$$

$$\text{à } T = 300 \text{ K} : RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$2,3 RT = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$$

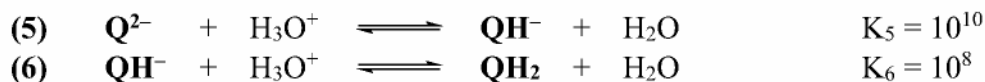
■ Exponentielle, Logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10.

X	12	2	0,5
e^x	$1,6 \times 10^5$	7,4	1,6
$\text{Ln}(x)$	2,5	0,7	-0,7
$\log(x)$	1,08	0,3	-0,3

(Certaines valeurs ont été arrondies afin de simplifier les calculs)

Les « aides au calcul, après arrondis » proposées doivent être utilisées lors du choix des propositions.

Question 18 : Q^{2-} est la forme déprotonée de l'hydroquinone QH_2 . Les deux réactions acido-basiques (5) et (6) sont montrées ci-dessous :



Concernant les couples acido-basiques de l'hydroquinone QH_2 dans l'eau, laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

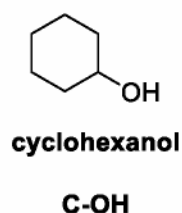
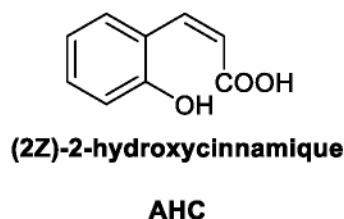
- A. La constante d'acidité K_{a5} de la réaction (5) est égale à $1/K_5$.
- B. La valeur du pK_{a5} du couple QH^-/Q^{2-} est égale à 10^{-10} .
- C. La valeur du pK_{a5} du couple QH^-/Q^{2-} est égale à 10.
- D. En solution aqueuse à $pH = 7$ l'espèce prédominante est QH^- .
- E. En solution aqueuse à $pH = 7$ l'espèce prédominante est QH_2 .

Question 19 : Laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. QH_2 se comporte uniquement comme un acide faible.
- B. QH^- se comporte uniquement comme un acide faible.
- C. Le pH d'une solution QH_2 de concentration $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau est égale à 4,15
- D. Le pH d'une solution QH^- de concentration 1 mol.L^{-1} est plus élevé que celui d'une solution de 2 mol.L^{-1} .
- E. Une solution aqueuse de concentration $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Q^{2-} a un pH de 13,5.

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

[illegible]

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\ln(x) = 2,3 \log(x)$$

$$\text{à } T = 300 \text{ K : } RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$2,3 RT = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$$

V/ ANALYSE DE COMPRIMÉS DE VITAMINE C

Les comprimés de vitamine C achetés à la pharmacie contiennent généralement un mélange d'acide ascorbique H_2Asc et d'ascorbate de sodium HAsc^- , Na^+ .

L'acide ascorbique H_2Asc est un diacide faible ($\text{pK}_{a1} = 4$; $\text{pK}_{a2} = 12$).

On dispose d'une solution S issue de la dissolution d'un comprimé commercial de « vitamine C 500 mg » (contenant l'acide ascorbique H_2Asc et sa base conjuguée sous forme d'ascorbate de sodium HAsc^- , Na^+ pour 500 mg) dans $V_S = 200 \text{ mL}$ d'eau distillée.

Masse molaire $M_{\text{H}_2\text{Asc}} = 176 \text{ g.mol}^{-1}$

Dosage pH-métrique :

On dose 50 mL de la **solution S** par une solution aqueuse de soude NaOH de concentration $C_b = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH initial de la **solution S** vaut 3,96. On verse 17,5 mL (V_{eq}) de solution aqueuse de soude pour neutraliser la première acidité de l'acide ascorbique H_2Asc .

Question 24 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant la valeur de pH de la solution obtenue par ajout d'un volume V_b de la solution aqueuse de soude au 50 mL de la solution S ?

- A) Pour $V_b = V_{eq}$, le pH de la solution est imposé par celui d'une base forte.
- B) Pour $V_b = V_{eq}$, le pH de la solution est imposé par la base faible HAsc^- .
- C) Pour $V_b = \frac{1}{2} V_{eq}$, $\text{pH} = \text{pK}_{a1}$.
- D) Pour $V_b = 0 \text{ mL}$, $\text{pH} = \text{pK}_{a1} - \log([\text{H}_2\text{Asc}]_0 / [\text{HAsc}^-]_0)$
- E) Pour $V_b = 0 \text{ mL}$, $[\text{H}_2\text{Asc}]_0 > [\text{HAsc}^-]_0$

Question 25 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant la quantité de matière ($n_{\text{H}_2\text{Asc}}$) de l'espèce H_2Asc et sa concentration $[\text{H}_2\text{Asc}]_0$ dans 50 mL de la solution S ?

- A) $n_{\text{H}_2\text{Asc}} = 35 \times 10^{-5} \text{ mol}$
- B) $n_{\text{H}_2\text{Asc}} = 8,75 \times 10^{-5} \text{ mol}$
- C) $[\text{H}_2\text{Asc}]_0 = n_{\text{H}_2\text{Asc}} / V_S$ (exprimé en mol.L^{-1})
- D) $[\text{H}_2\text{Asc}]_0 = 7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- E) $[\text{H}_2\text{Asc}]_0 = 17,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Question 26 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant la quantité de H_2Asc en mol et la masse $m_{\text{H}_2\text{Asc}}$ correspondante contenues dans le comprimé commercial de vitamine C « 500 mg » ?

- A) Le comprimé contient $0,5 / (M_{\text{H}_2\text{Asc}})$ mol de H_2Asc .
- B) Le comprimé contient 0,14 mol de H_2Asc .
- C) Dans le comprimé, $m_{\text{H}_2\text{Asc}} = (C_b \times V_{\text{beq}} \times V_S \times M_{\text{H}_2\text{Asc}}) / 50 \times 10^{-3}$ (exprimé en gramme).
- D) Dans le comprimé, $m_{\text{H}_2\text{Asc}} = 500$ mg.
- E) Dans le comprimé, $m_{\text{H}_2\text{Asc}} < 300$ mg.

2019

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\ln(x) = 2,3 \log(x)$$

$$\text{à } T = 300 \text{ K} : RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$2,3 RT = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$$

■ Exponentielle, Logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10.

X	-2,4	-0,2	0,8	0,9	2	2,6	3
e^x	0,09	0,8	16/7	2,45	7,4	13,5	20,08
$\ln(x)$	/	/	-0,22	-0,10	0,70	1	1,1
$\log(x)$	/	/	-0,10	-0,05	0,30	0,43	0,48
10^x	4×10^{-3}	0,6	6,30	8	100	398	1000

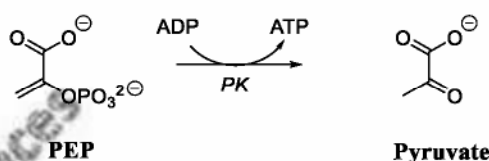
X	5	6,6	25	29,6	10^4	10^{11}
e^x	148,41	735	10^{11}	$7,2 \times 10^{12}$	/	/
$\ln(x)$	1,61	1,9	3,2	3,39	9,2	25,3
$\log(x)$	0,70	0,83	1,40	1,47	4	11
10^x	10^5	$4 \cdot 10^6$	10^{25}	$4,0 \times 10^{29}$	/	/

(Certaines valeurs ont été arrondies afin de simplifier les calculs.)

La numérotation des réactions et des composés est spécifique à chaque partie.

Les « aides au calcul, après arrondis » proposées doivent être utilisées lors du choix des propositions.

La *pyruvate kinase* **PK** catalyse, dans l'étape finale de la glycolyse, la formation d'**ATP** à partir de **PEP** et **ADP** :



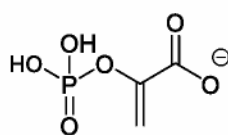
I/ ETUDE DU PHOSPHOENOL PYRUVATE (PEP)

On s'intéresse dans un premier temps aux différentes formes acido-basiques de **PEP**.

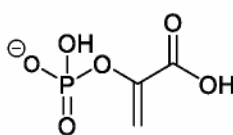
On dispose du sel monopotassique **H₂PEP⁻,Na⁺** ou du sel trisodique **PEP³⁻,3Na⁺**.

Acide phosphoénol pyruvique H₃PEP	Sel monosodique de l'acide phosphoénol pyruvique H₂PEP⁻,Na⁺	Sel trisodique de l'acide phosphoénol pyruvique PEP³⁻,3Na⁺
pK _{a1} = 0,8 pK _{a2} = 4 (RCO ₂ H/RCO ₂ ⁻) pK _{a3} = 9,8		

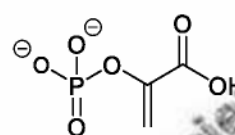
Question 23 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant les espèces acido-basiques de l'acide phosphoénol pyruvique dans l'eau ?



A



H₂PEP⁻



B

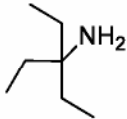
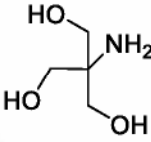
- A) **A** est la base conjuguée de **H₂PEP⁻**.
- B) **B** est la base conjuguée de **H₂PEP⁻**.
- C) **A** et **B** sont des tautomères.
- D) **A** et **B** forment un couple acido-basique.
- E) **H₂PEP⁻** est une espèce ampholyte.

On prépare 500 mL d'une solution aqueuse S_1 de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ du sel monosodique d'acide phosphoénol pyruvique et 500 mL d'une solution aqueuse S_3 du sel trisodique d'acide phosphoénol pyruvique de concentration $C_3 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Question 24 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant la valeur du pH des solutions S_1 et S_3 ?

- A) Le pH de la solution S_1 est imposé par celui d'un ampholyte.
- B) Le pH de la solution S_1 est indépendant de la concentration C_1 .
- C) Le pH de la solution S_1 vaut 4.
- D) Le pH de la solution S_3 est imposé par l'espèce basique PEP^{3-} .
- E) Le pH de la solution S_3 vaut 10,9.

B/ Etude de l'enzyme PK *in vitro*

	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C-NH}_2$	Tris-NH ₂
	$\text{pK}_a (\text{TrisNH}_3^+ / \text{TrisNH}_2) = 8,3$ $M(\text{Tris-NH}_2) = 121 \text{ g.mol}^{-1}$

On peut déterminer la concentration en ATP par spectrophotométrie en travaillant à $\text{pH} = 8,1$ 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-NH₂.

On s'intéresse à la préparation de 250 mL de solution tampon Tris de concentration $48 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 8,1$ à partir de Tris-NH₂ solide. On dispose d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl de concentration 1 mol.L^{-1} .

Données : Acide chlorhydrique HCl : acide fort

Question 36 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant les espèces acido-basiques de Tris-NH₂ présentes dans 250 mL de solution de tampon Tris de concentration $48 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 8,1$?

- A) $[\text{Tris-NH}_3^+] = 48 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- B) $[\text{Tris-NH}_3^+] = 30 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- C) $[\text{Tris-NH}_3^+] = 18 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- D) $n(\text{Tris-NH}_3^+) = 12 \times 10^{-3} \text{ mol}$
- E) $n(\text{Tris-NH}_3^+) = 4,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Question 37 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant la préparation de 250 mL de la solution tampon Tris-NH₂ de concentration $48 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de pH = 8,1 à partir de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl à 1 mol.L^{-1} ?

- A) Il n'est pas possible de préparer la solution tampon en utilisant la solution aqueuse de HCl.
- B) On utilise 0,907 g de Tris-NH₂.
- C) On utilise $V_{\text{HCl}} = 7,5 \text{ mL}$ de solution aqueuse de HCl.
- D) On utilise $V_{\text{HCl}} = 12 \text{ mL}$ de solution aqueuse de HCl.
- E) On utilise $V_{\text{HCl}} = 30 \text{ mL}$ de solution aqueuse de HCl.

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\ln(x) = 2,3 \log(x)$$

$$\text{à } T = 300 \text{ K : } RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$2,3 RT = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$$

■ Exponentielle, Logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10.

X	0,05	0,4	0,8	0,9	2,5	2,6	3
e^x	1,05	1,5	16/7	2,45	12,18	13,5	20,08
$\ln(x)$	-3	-0,92	-0,22	-0,10	0,92	1	1,1
$\log(x)$	-1,3	-0,4	-0,10	-0,05	0,40	0,43	0,48
10^x	1,2	2,65	6,30	8	316	398	1000

X	5	6,6	24	29,6	10^7	10^{10}
e^x	148,41	735	$2,65 \times 10^{10}$	$7,2 \times 10^{12}$	/	/
$\ln(x)$	1,61	1,9	3,2	3,39	16,1	23
$\log(x)$	0,70	0,83	1,38	1,47	7	10
10^x	10^5	4×10^6	10^{24}	$4,0 \times 10^{29}$	/	/

(Certaines valeurs ont été arrondies afin de simplifier les calculs.)

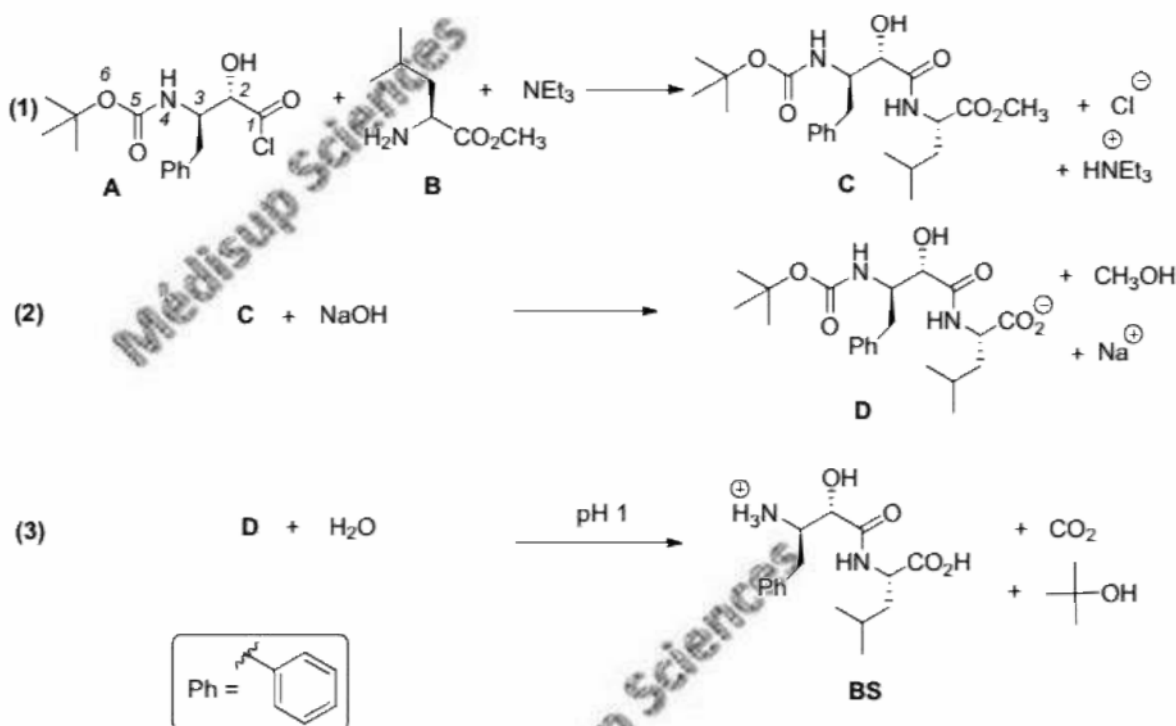
La numérotation des réactions et des composés est spécifique à chaque partie.

Les « aides au calcul, après arrondis » proposées doivent être utilisées lors du choix des propositions.

III/ ETUDE D'INHIBITEURS DE L'ENZYME *LTA₄H*

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 :

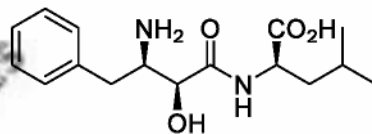


Question 15 : A propos de la séquence réactionnelle ci-dessus, quelle est la (ou quelles sont les) proposition(s) exacte(s) ?

- 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.

B/ Etude acido-basique d'une solution de bestatine

En solution aqueuse, la bestatine possède deux pK_a permettant de définir les zones de prédominance (notés pK_{a1} et pK_{a2} , avec $pK_{a1} < pK_{a2} < 12$). On cherche à déterminer les valeurs de pK_{a1} et pK_{a2} par un dosage pH-métrique.



Bestatine

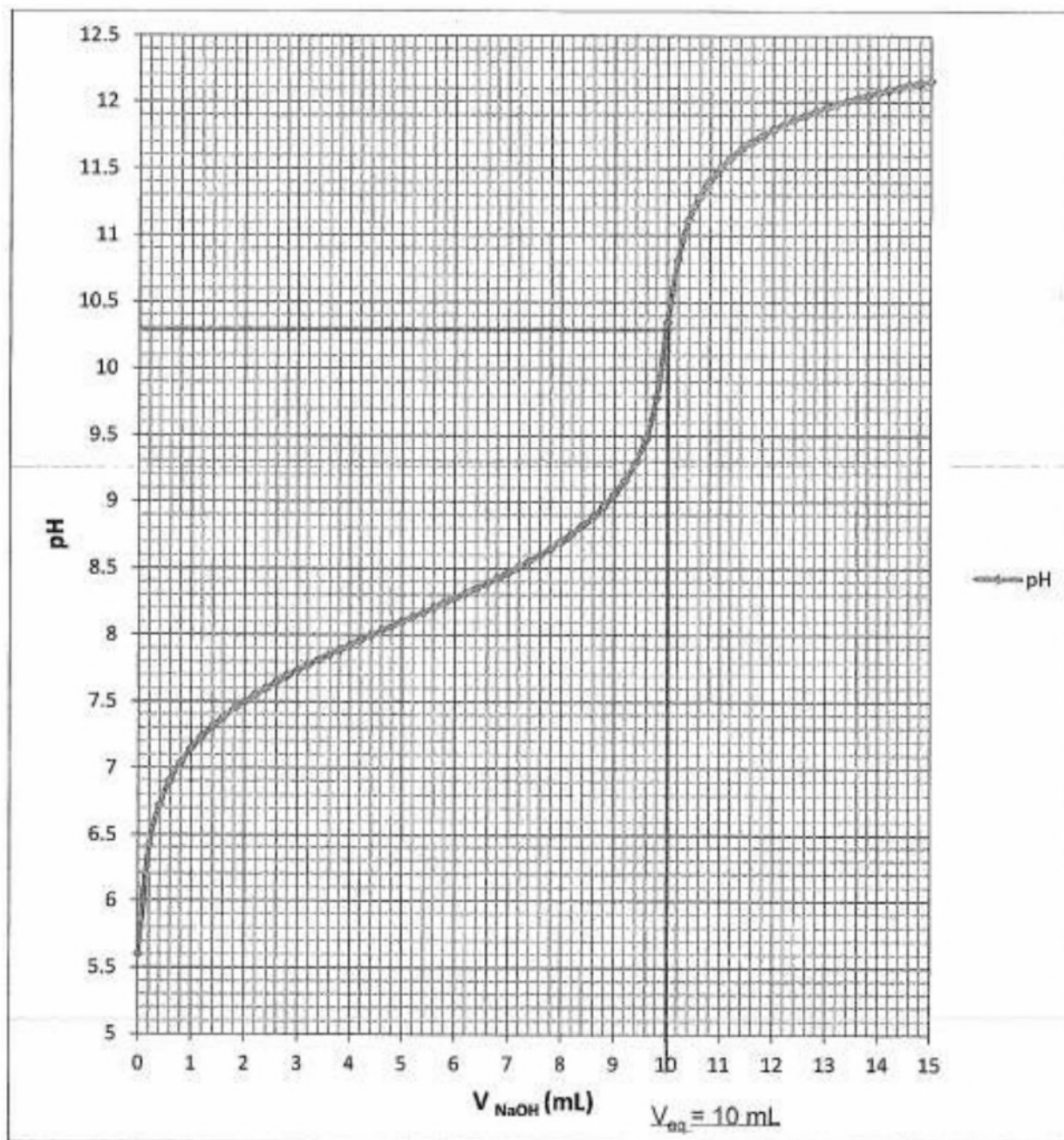
Question 18 : Concernant les propriétés acido-basiques en solution aqueuse de la bestatine, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) La forme représentée ci-dessus est la forme prédominante pour une solution aqueuse de bestatine.
- B) La forme représentée ci-dessus ne figure pas dans le diagramme de prédominance de la bestatine.
- C) La forme prédominante de la bestatine à $pH < pK_{a1}$ est neutre.
- D) On pourrait utiliser la bestatine pour fabriquer une solution tampon de $pH = pK_{a1}$.
- E) On pourrait utiliser la bestatine pour fabriquer une solution tampon de $pH = pK_{a2}$.

Question 19 : A propos du pH d'une solution aqueuse de bestatine de concentration initiale C_0 , quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) $pH = \frac{1}{2} [pK_{a1} - \log(C_0)]$
- B) $pH = \frac{1}{2} [pK_{a2} - \log(C_0)]$
- C) $pH = \frac{1}{2} [14 + pK_{a1} + \log(C_0)]$
- D) $pH = \frac{1}{2} [14 + pK_{a2} + \log(C_0)]$
- E) La valeur du pH est indépendante de la valeur de C_0 .

Pour effectuer le dosage pH-métrique de 20 mL d'une solution aqueuse de bestatine de concentration initiale C_0 , on utilise une solution aqueuse de soude de concentration $C_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le graphique pH en fonction du volume ajouté de soude, $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ de ce dosage est présenté ci-après. Le volume équivalent V_{eq} vaut 10 mL et à l'équivalence $\text{pH} = 10,3$.



Question 20 : En exploitant les informations données par le graphique, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) On peut calculer la valeur de C_0 .
- B) On peut déduire la valeur de pK_{a2} .
- C) On ne peut pas déterminer la valeur de pK_{a1} sans connaître la valeur de pK_{a2} .
- D) On peut calculer la valeur de pK_{a1} .
- E) La solution obtenue après avoir versé 15 mL de la solution aqueuse de soude constitue une solution tampon.

Question 21 : A propos des résultats obtenus par ce dosage, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Pour $V_{\text{NaOH}} = V_{\text{eq}}$, $\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + \text{pK}_{\text{a}2} + \log C_0)$.
 B) Pour $0 < V_{\text{NaOH}} < V_{\text{eq}}$, la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ est donnée par l'équation :

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}2} + \log \left(\frac{C_{\text{B}} V_{\text{NaOH}}}{C_0 V_0} \right).$$

- C) Pour $V_{\text{NaOH}} > V_{\text{eq}}$, la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ est donnée par l'équation : $\text{pH} = 14 + \log \left(\frac{C_{\text{B}} V_{\text{NaOH}}}{V_0} \right)$
 D) Pour $V_{\text{NaOH}} = \frac{1}{2}V_{\text{eq}}$, $\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}2}$.
 E) Aucune proposition n'est correcte.

Question 22 : A propos des résultats obtenus par ce dosage, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

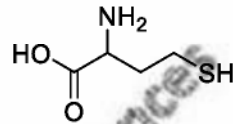
- A) $C_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$
 B) $\text{pK}_{\text{a}2} = 8,1$
 C) $\text{pK}_{\text{a}2} = 10,3$
 D) $\text{pK}_{\text{a}1} = 0,9$
 E) $\text{pK}_{\text{a}1} = 3,5$

On effectue également un dosage pH-métrique de 20 mL de la même solution de bestatine de même concentration C_0 par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl de concentration $C_{\text{A}} = C_0$. Graphiquement, on détermine le volume équivalent V'_{eq} .

Question 23 : A propos des résultats obtenus par ce second dosage, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

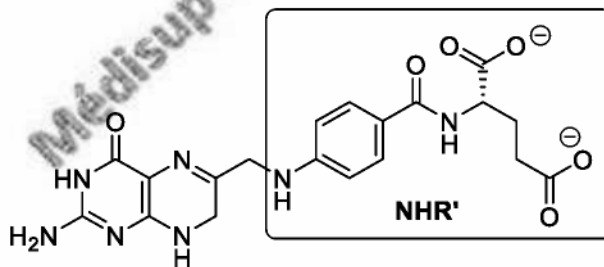
- A) $V'_{\text{eq}} = 10,0 \text{ mL}$
 B) Lorsque $V_{\text{HCl}} = \frac{1}{2}V'_{\text{eq}}$, le pH de la solution est de 3,1.
 C) Pour $V_{\text{HCl}} = V'_{\text{eq}}$, $\text{pH} = \frac{1}{2}[\text{pK}_{\text{a}1} - \log \left(\frac{C_0}{2} \right)]$
 D) La courbe de dosage commence ($V_{\text{HCl}} = 0 \text{ mL}$) à la même valeur de pH que le dosage par la solution aqueuse de soude décrit précédemment.
 E) La solution obtenue après l'ajout d'un volume d'acide chlorhydrique $V_{\text{HCl}} \approx \frac{1}{2} V'_{\text{eq}}$ peut servir de solution tampon.

Aides et formules

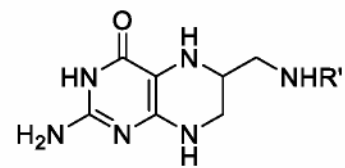


homocystéine

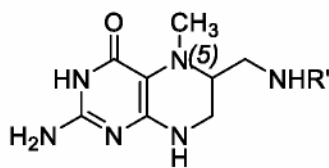
pK_a homocystéine (RSH/RS^-) = 10



H_2F dihydrofolate



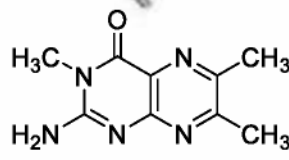
H_4F tétrahydrofolate



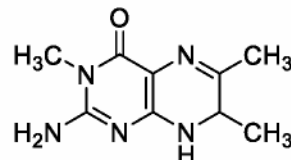
$N^5\text{-Me-}H_4F$

tétrahydrofolate méthylé

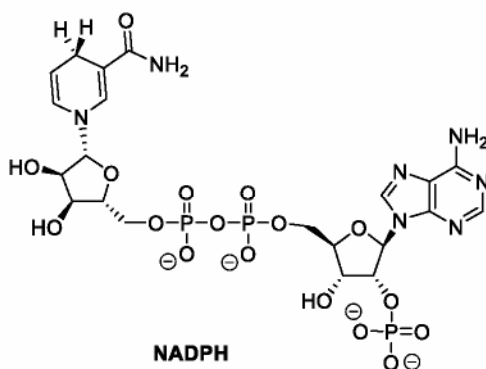
pK_a H_4F méthylé ($H^+N(5)\text{-Me-}H_4F/N(5)\text{-Me-}H_4F$) = 5



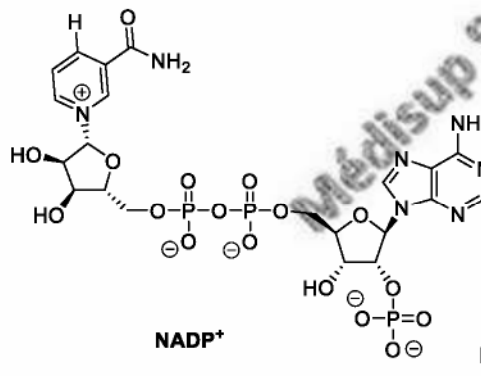
Ptérine P



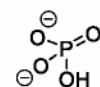
Dihydroptérine PH_2



NADPH



NADP⁺



Hydrogénophosphate P_i

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\ln(x) = 2,3 \log(x)$$

$$\text{à } T = 300 \text{ K : } RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{à } T = 310 \text{ K : } RT = 2,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad 2,3RT = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \frac{2,3 RT}{F} = 0,06 \text{ V}$$

■ Exponentielle, Logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10.

X	0,05	0,4	0,8	0,9	2,5	2,6
e^x	1,05	1,5	16/7	2,45	12,18	13,5
$\ln(x)$	-3	-0,92	-0,22	-0,10	0,92	1
$\log(x)$	-1,3	-0,4	-0,10	-0,05	0,40	0,43
10^x	1,2	2,65	6,30	8	316	398

	5	6,6	24	25,5	10^7	10^{10}
e^x	148,41	735	$2,65 \times 10^{10}$	$1,2 \times 10^{11}$	/	/
$\ln(x)$	1,61	1,9	3,2	3,24	16,1	23
$\log(x)$	0,70	0,83	1,38	1,41	7	10
10^x	10^5	4×10^6	10^{24}	$3,16 \times 10^{25}$	/	/

(Certaines valeurs ont été arrondies afin de simplifier les calculs.)

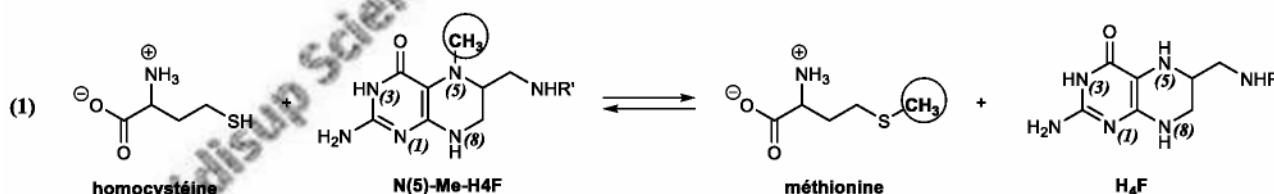
La numérotation des réactions et des composés est spécifique à chaque partie.

Les « aides au calcul, après arrondi » proposées doivent être utilisées lors du choix des propositions.

H₄F est un cofacteur multifonctionnel. Il est impliqué dans des réactions d'oxydo-réduction ainsi que dans des réactions de transfert du groupement méthyle (CH₃).

I/ TRANSFERT DU GROUPEMENT METHYLE

L'enzyme *méthionine synthase* catalyse le transfert d'un groupement méthyle de l'acide tétrahydrofolique méthylé (**N(5)-Me-H₄F**) vers l'homocystéine pour former la méthionine et l'acide tétrahydrofolique **H₄F**, selon la réaction (1) ci-dessous :



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

- A) La réaction (1) est une réaction d'oxydo-réduction.
- B) Un groupement thiolate (R-S⁻) est meilleur nucléophile qu'un groupement thiol (R-SH).
- C) A pH = 7, environ une molécule de **N(5)-Me-H₄F** sur 100 est protonée, et une molécule d'homocystéine sur 1000 est déprotonée.
- D) L'atome N(5) dans **N(5)-Me-H₄F** est un site électrophile.
- E) La protonation de l'atome N(5) dans **N(5)-Me-H₄F** favorise la formation de **H₄F**.

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

Acide 2-morpholinoéthanesulfonique MES	Tris(hydroxyméthyl) aminométhane Tris	Ethanolamine
pK _a (R ¹ SO ₃ H/R ¹ SO ₃ ⁻) = -5,0 pK _a (R ² R ² R ³ NH ⁺ /R ² R ² R ³ N) = 6,1	pK _a (R ⁴ NH ₃ ⁺ /R ⁴ NH ₂) = 8,3 pK _a (R ⁵ OH/R ⁵ O ⁻) > 16	pK _a (R ⁶ NH ₃ ⁺ /R ⁶ NH ₂) = 9,5 pK _a (R ⁷ OH/R ⁷ O ⁻) > 16

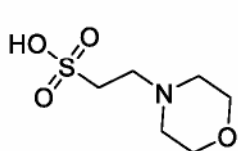
L'étude de l'activité de l'enzyme **DHFR** est réalisée dans un tampon **MTEN** de pH = 7,0 qui est obtenu par le mélange de quatre solutions : une solution aqueuse d'acide 2-morpholinoéthanesulfonique (**MES**), une solution aqueuse de tris(hydroxyméthyl)-aminométhane-HCl (**TrisH⁺,Cl⁻**), une solution 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 pH = 7.

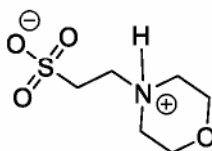
Question 21 : Les composés MES, Tris et éthanolamine possèdent chacun un pK_a (respectivement 6,1, 8,3 et 9,5) faisant intervenir le couple ammonium/amine. Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant ces trois couples et leurs pK_a associés dans l'eau ?

- A) La fonction ammonium du MES est moins acide que celle de l'éthanolamine.
- B) Un effet mésomère explique la différence de pK_a entre les espèces acides de chaque couple.
- C) Un effet mésomère explique la différence de pK_a entre les espèces basiques de chaque couple.
- D) Pour MES en solution aqueuse, le pK_a de 6,1 s'explique, entre autres, par l'effet inductif du groupe SO_3^- .
- E) Le 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.

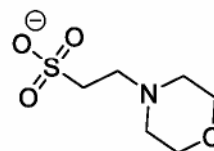
Question 22 : A propos des espèces composant le tampon MTEN utilisé à $pH = 7,0$, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



A



B



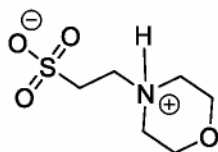
C

- A) **B** est la base conjuguée de **A**.
- B) Dans le tampon MTEN, la concentration de l'espèce **C** de MES est majoritaire par rapport à l'espèce **B**.
- C) Dans le tampon MTEN, la concentration de l'espèce basique Tris est négligeable par rapport à celle de sa forme acide conjuguée.
- D) Dans l'eau, **B** se comporte comme une espèce ampholyte.
- E) Un ajout de sel solide NaCl sans dilution diminuera la valeur du pH de ce tampon.

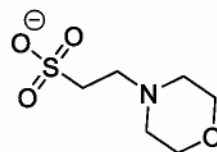
1 litre du tampon MTEN de $pH = 7,0$ est préparé en mélangeant un volume V_B d'une solution aqueuse d'acide 2-morpholinoethanesulfonique (MES) de concentration $50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, avec un volume V_2 d'une solution aqueuse d'éthanolamine de concentration $25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et avec 250 mL d'une solution aqueuse de tris(hydroxyméthyl)aminométhane-HCl ($\text{TrisH}^+, \text{Cl}^-$) de concentration $10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, et 250 mL de solution de NaCl de concentration $100 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On rappelle que pour ce tampon MTEN, ce sont les espèces acido-basiques du MES qui imposent la valeur de $pH = 7,0$.

Question 23 : Pour réaliser 1 litre du tampon MTEN de pH = 7, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



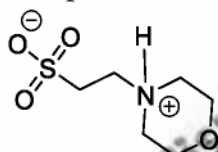
B



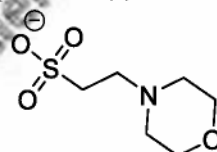
C

- A) Dans ce tampon, $\frac{[C]}{[B]} = 8$.
- B) $V_B = V_2 = 250 \text{ mL}$
- C) $\frac{V_2}{V_B} = \frac{16}{9}$
- D) Les volumes V_B et V_2 sont indépendants l'un de l'autre.
- E) En remplaçant la solution aqueuse d'éthanolamine par une solution aqueuse de fluorure de sodium NaF ($pK_{a(HF/F^-)} = 3,2$), il est également possible d'obtenir un tampon de pH = 7,0.

Question 24 : Pour 1 litre du tampon MTEN préparé dans les conditions décrites préalablement, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



B



C

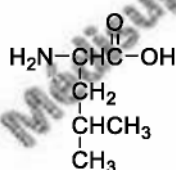
- A) Dans ce tampon, $[TrisH^+] = 25 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
- B) La concentration en espèce tampon est égale à $50 \times 10^{-3} \times V_B \text{ mol.L}^{-1}$, V_B étant exprimé en litre.
- C) La concentration en espèce tampon est égale à $50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- D) Dans ce tampon, $[B] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[C] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- E) Aucune proposition n'est correcte.

Aides et formules

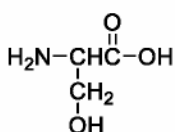
Formules et pKa des acides aminés :

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

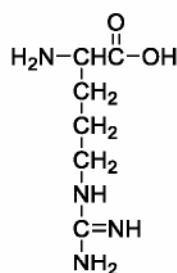
Leucine (Leu)



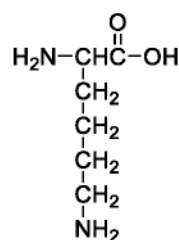
Sérine (Ser)



Arginine (Arg)

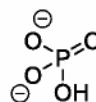
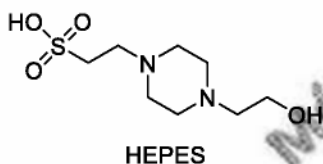


Lysine (Lys)

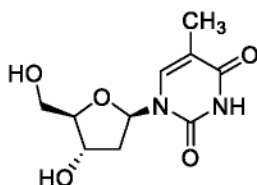


Constante diélectrique ϵ : H₂O (80)

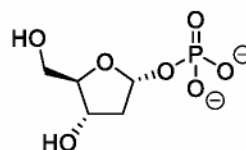
Formules de quelques composés mentionnés dans l'énoncé :



Hydrogénophosphate **Pi**

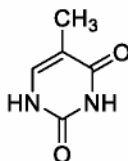


Thymidine **dT**



2-désoxy- α -D-ribose-1-phosphate **dRP**

Thymine **T**



Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\ln(X) = 2,3 \log(X)$$

$$\text{à } T = 300 \text{ K : } RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad 2,3RT = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3 RT}{F} = 0,06 \text{ V}$$

■ Exponentielle, Logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10.

X	-1,6	-0,6	-0,8	1,6 10 ⁻⁵	12 10 ⁻⁵	0,025	0,25	1/3
e ^x	0,2	0,55	7/16	1	1	1,02	1,28	1,40
Ln(x)	/	/	/	-11	-9	-3,70	-1,39	-1,10
log(x)	/	/	/	-4,8	-3,9	-1,60	-0,60	-0,5
10 ^x	0,025	0,25	0,16	1	1	1,06	1,78	2,15

	0,4	0,6	0,8	2,5	6,95	200	62000
e ^x	1,49	1,82	16/7	12,18	1043	7,2 10 ⁸⁶	/
Ln(x)	-0,92	-0,51	-0,22	0,92	1,94	5,30	11
log(x)	-0,40	-0,22	-0,10	0,40	0,84	2,30	4,80
10 ^x	2,50	4	6,30	316	8,9 10 ⁶	10 ²⁰⁰	/

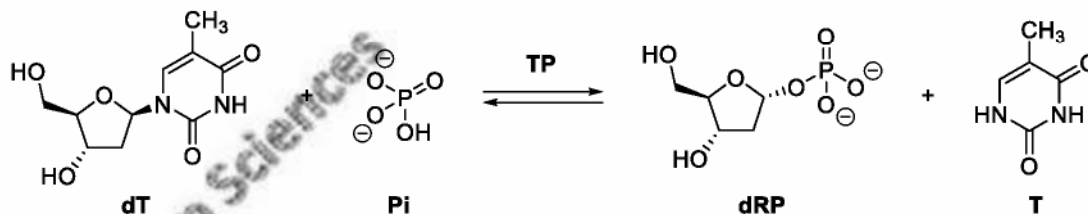
(Certaines valeurs ont été arrondies afin de simplifier les calculs.)

La numérotation des réactions et des composés est spécifique à chaque partie.

Les « aides au calcul, après arrondis » proposées doivent être utilisées lors du choix des propositions.

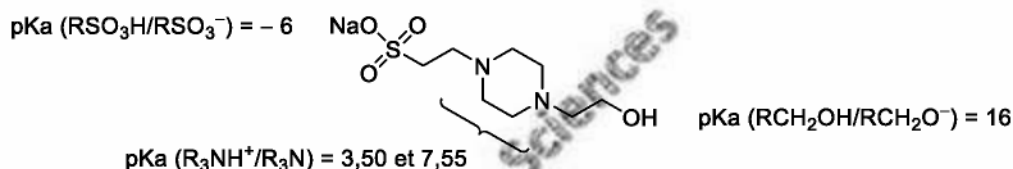
I/ ETUDE DE L'ENZYME THYMIDINE PHOSPHORYLASE HUMAINE *in vitro*

La **Thymidine Phosphorylase humaine (TP)**, catalyse la réaction de la thymidine (**dT**) avec l'hydrogénophosphate (**Pi**) en thymine (**T**) et 2-désoxy- α -D-ribose-1-phosphate (**dRP**). L'activité enzymatique maximale est obtenue à un pH légèrement inférieur à 7.



L'étude de l'activité de l'enzyme **TP** à 300 K est réalisée dans un tampon HEPES de concentration $C_{\text{tampon}} = 2,5.10^3 \text{ mol.L}^{-1}$ et à $\text{pH} = 6,95$.

On dispose du sel monosodique de l'acide 4-(2-hydroxyéthyl)pipérazine-1-éthanesulfonique, nommé sel monosodique d'HEPES, de masse molaire 260 g.mol^{-1} , représenté ci-dessous avec mention des valeurs de pK_a des couples associés :

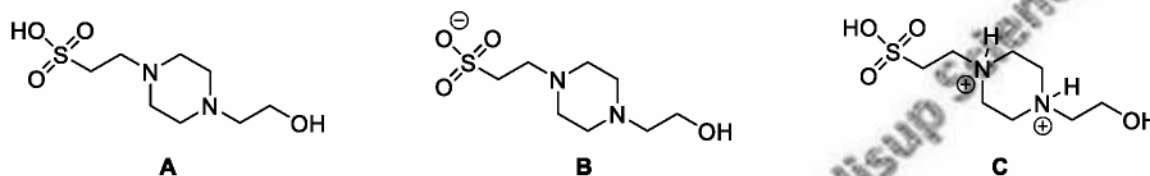


On dispose de deux solutions aqueuses de concentration $4,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

- Solution **A** : hydrogénocarbonate de sodium **NaHCO_3**
 $\text{pK}_a (\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 4$ $\text{pK}_a (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$
- Solution **B** : acide chlorhydrique **HCl**

On précise que l'acide chlorhydrique est **un acide fort**.

Question 2 : A propos des différentes espèces acido-basiques en solution aqueuse de l'HEPES, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



- A) **C** est l'espèce la plus protonée de l'HEPES pouvant exister dans l'eau.
- B) **B** est l'espèce la plus déprotonée de l'HEPES pouvant exister dans l'eau.
- C) **A** est une espèce de l'HEPES pouvant exister dans l'eau.
- D) L'espèce majoritaire de l'HEPES présente en solution aqueuse de concentration $2,5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ est un zwitterion.
- E) La valeur du pH d'une solution aqueuse d'HEPES de concentration $2,5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ vaut $5,5 \pm 0,1$.

Question 3 : A propos des espèces composant 500 mL de solution tampon HEPES de pH = 6,95 et de concentration $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Dans ce tampon, la concentration de la forme acide de l'espèce tampon est supérieure à celle de la forme basique.
- B) Dans ce tampon la concentration de la forme acide de l'espèce tampon vaut $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- C) Dans ce tampon, la concentration de la forme basique de l'espèce tampon vaut $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- D) Dans 500 mL de ce tampon, la quantité de la forme acide de l'espèce tampon est de $0,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
- E) Dans 500 mL de ce tampon, la quantité de la forme basique de l'espèce tampon est de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Question 4 : 500 mL de solution tampon HEPES de pH = 6,95 et de concentration $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ sont préparés à partir du sel monosodique d'HEPES et d'une quantité à déterminer de solution A ou de solution B, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Il faut utiliser $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ du sel monosodique d'HEPES.
- B) Il faut utiliser 6,25 mL de B pour obtenir la solution tampon.
- C) Il faut utiliser 25 mL de B pour obtenir la solution tampon.
- D) Il faut utiliser 50 mL de B pour obtenir la solution tampon.
- E) Il est impossible d'utiliser A pour obtenir la solution tampon.

Annales UE1 (Chimie -Biochimie)

Aides numériques :

$R \approx 8,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $RT \approx 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (à 300 K)

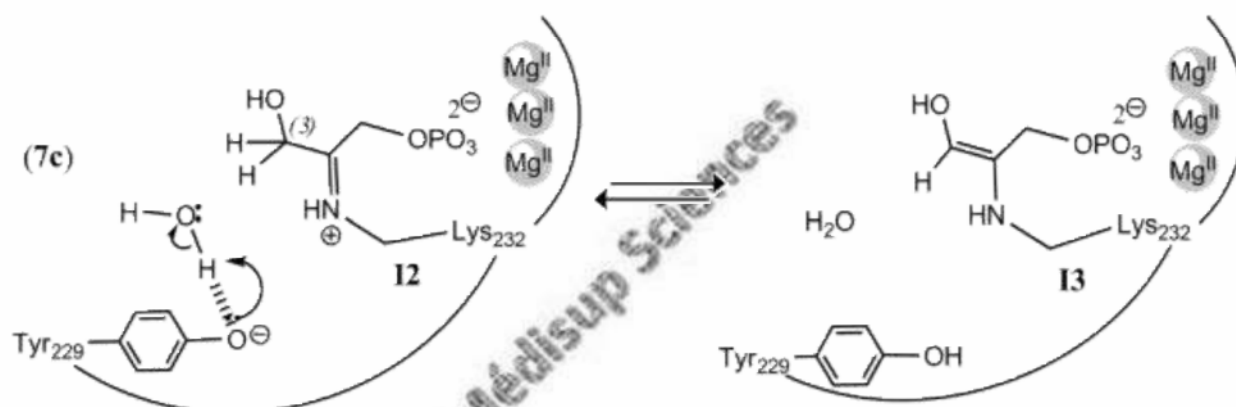
$e^{7,2} = 1339$; $e^{-9,6} = 1 \times 10^{-4}$; $e^{-12} = 6 \times 10^{-6}$

$(1339)^{1/2} = 37$; $(13390)^{1/2} = 116$; $(2 \times 10^{-9})^{1/2} = 4,5 \times 10^{-5}$; $(12 \times 10^{-11})^{1/2} = 1 \times 10^{-5}$;

$(133,9)^{1/2} = 12$

$\ln(2,4) = 0,8$; $\ln(2) = 0,7$; $\ln(0,133) = -2$; $\ln(0,001) = -7$; $\ln(10^{-4}) = -9,2$; $\ln(10^{-8}) = -18,4$

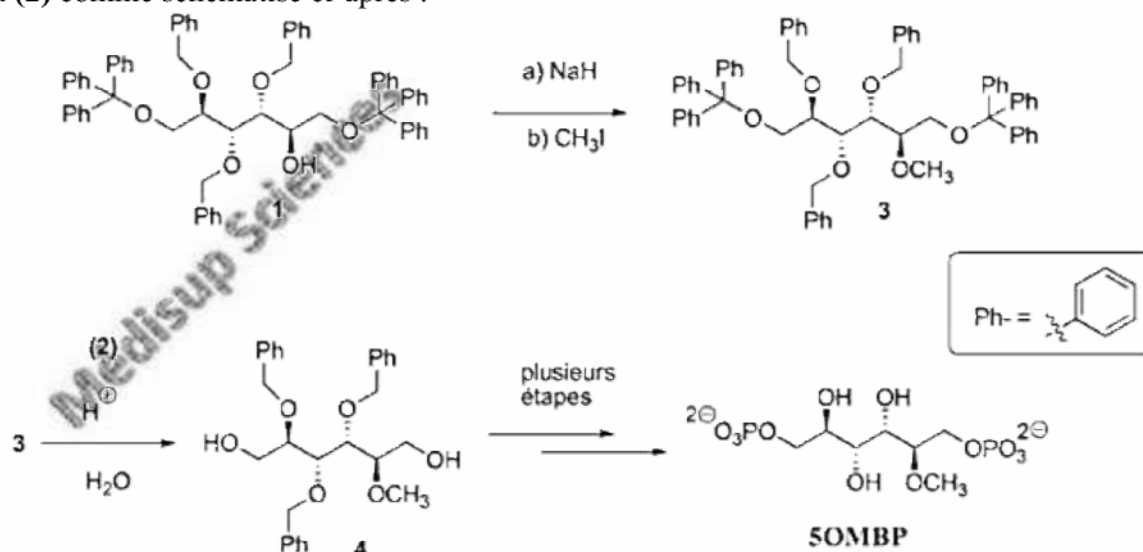
Question 16 : A propos de l'étape (7c) dont l'équation bilan et quelques détails du mécanisme sont représentés ci-après, quelle est (ou quelles sont les) propositions correctes ?



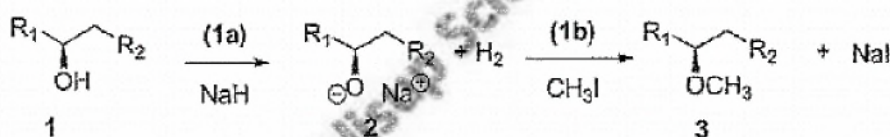
- A) Les composés **I2** et **I3** sont tautomères.
- B) Les composés **I2** et **I3** forment un couple acido-basique.
- C) Lors de cette étape, l'atome d'azote change d'état d'hybridation.
- ~~D) La molécule d'eau joue le rôle de catalyseur basique général.~~
- E) Le mécanisme de cette étape élémentaire est intégralement décrit s'il est complété par deux flèches supplémentaires.

IV/ ETUDE D'INHIBITEURS DE TYPE MANNITOL BIS-PHOSPHATE

Le 5-*O*-méthyl mannitol bis-phosphate (**5OMBP**) est un inhibiteur de la *fructose-bisphosphate aldolase* (**FBPA**). Cette molécule peut être synthétisée à partir du composé **1** en deux étapes notées **(1)** et **(2)** comme schématisé ci-après :



L'étape **(1)** est elle-même décomposée en deux étapes : l'étape **(1a)** qui conduit à un intermédiaire anionique **2** et l'étape **(1b)** qui conduit au composé **3**. On utilise la représentation simplifiée des composés **1** à **3** :



Données :

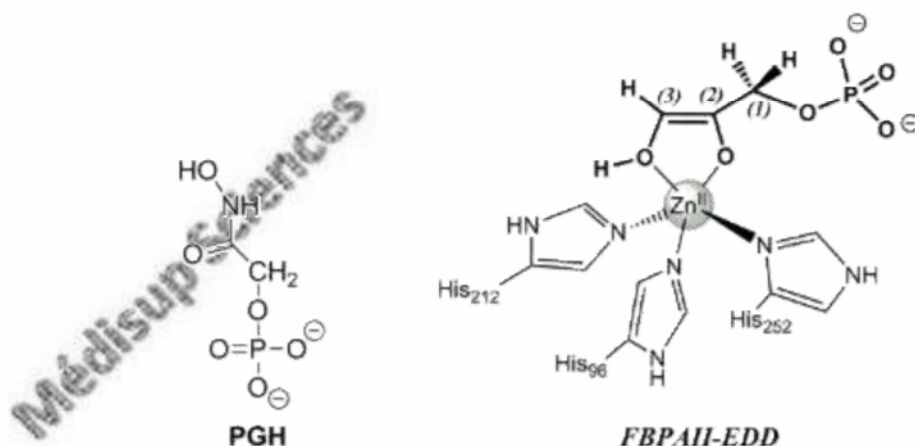
$\text{pK}_a(\text{ROH}/\text{RO}^-) = 16,5$; $\text{pK}_a(\text{H}_2/\text{H}^-) = 36$

$\text{pK}_a(\text{HNEt}_3^+/\text{NEt}_3) = 10,8$

Question 18 : A propos de l'étape (1a), quelle est la (ou quelles sont les) proposition(s) exacte(s) ?

- A) L'atome d'oxygène de l'alcool secondaire dans le composé **1** est potentiellement un site nucléophile et basique.
- B) L'alcool **1** est plus nucléophile que l'alcoolate **2**.
- C) L'atome d'hydrogène dans NaH est à l'état d'oxydation -1 .
- D) La constante d'équilibre K de l'étape **(1a)** est supérieure à 10^{10} .
- E) Aucune de ces propositions n'est correcte.

L'acide hydroxamique **PGH**, représenté ci-après, est un inhibiteur de **FBPAII**. L'une de ses formes déprotonées, **PG**, complexée au site actif, mime l'intermédiaire **EDD** formé lors de la réaction enzymatique.



Question 28 : A propos du complexe enzyme-inhibiteur *FBPAII-PG*, quelle est la (ou quelles sont les) proposition(s) exacte(s) ?

- A) Il existe 3 sites supplémentaires de déprotonation possible sur le composé **PGH**.
- B) Les bases conjuguées **PG** issues de différents sites de déprotonation de **PGH** sont des formes mésomères entre elles.
- C) Le complexe **FBPAII-PG** mimant mieux l'intermédiaire **FBPAII-EDD** implique la coordination d'un atome d'azote et d'un atome d'oxygène.
- D) La stabilité de l'adduit **FBPAII-PG** mimant le mieux l'intermédiaire **FBPAII-EDD** bénéficie de l'effet chélate avec la coordination de deux atomes d'oxygène.
- E) Aucune de ces propositions n'est correcte.

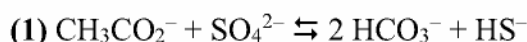
Annales UE3 (Transfert de protons et d'électrons)

■ Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\text{à } T = 300 \text{ K : } RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3 RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$\log 2 = 0,30 \quad \log 3 = 0,48 \quad \log 6 = 0,78 \quad \log 8 = 0,90 \quad \log 9 = 0,95$$

En présence de bactéries sulfato-réductrices comme *Desulfatobacterium autotrophicum* et en l'absence d'oxygène, les ions sulfate SO_4^{2-} réagissent avec des substrats organiques de faible masse comme les ions acétate CH_3CO_2^- pour conduire aux ions hydrogénosulfure HS^- et hydrogénocarbonate HCO_3^- selon l'équation (1) :



I/ Etude acido-basique

On précise ci-dessous les pKa à 300 K des fonctions acido-basiques étudiées :

$$\text{pK}_a(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 6$$

$$\text{pK}_a(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13$$

$$\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4,7$$

$$\text{pK}_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 4$$

$$\text{pK}_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 9$$

On suppose enfin que H_2SO_4 est **un diacide fort**.

On dispose de deux solutions aqueuses de concentration $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

- Solution **A** : acide sulfurique H_2SO_4
- Solution **B** : hydrogénosulfure de sodium NaHS

Question 35 :

A propos de la solution A, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Le pH de la solution **A** vaut $1,5 \pm 0,1$.
- B) Le pH de la solution **A** vaut $1,2 \pm 0,1$.
- C) Le pH de la solution **A** vaut $2,4 \pm 0,1$.
- D) L'espèce soufrée majoritaire de la solution **A** est HSO_4^- .
- E) L'espèce soufrée majoritaire de la solution **A** est SO_4^{2-} .

Question 36 :

A propos de la solution B, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- ~~A) La solution **B** est une solution tampon.~~
- B) Le pH de la solution **B** vaut $4,3 \pm 0,1$.
- C) Le pH de la solution **B** vaut $7,5 \pm 0,1$.
- D) Le pH de la solution **B** vaut $9,5 \pm 0,1$.
- E) Le pH de la solution **B** vaut $13 \pm 0,1$.

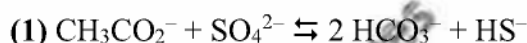
Question 37 :

Une solution tampon de pH = 6 est préparée à partir de 10 mL de la solution **B** auxquels est ajoutée une quantité à déterminer de solution **A**. Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) La solution tampon contient un mélange équimolaire d'ions HS^- et S^{2-} .
- B) La solution tampon contient $1,5 \times 10^{-4}$ mol d'ions HS^- et $1,5 \times 10^{-4}$ mol de H_2S .
- C) Il faut utiliser 10 mL de **A** pour obtenir la solution tampon.
- D) Il faut utiliser 5 mL de **A** pour obtenir la solution tampon.
- E) Il faut utiliser 2,5 mL de **A** pour obtenir la solution tampon.

Dans une première expérience (notée **expérience 1**), on introduit dans un litre de tampon phosphate de pH = 8 de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, 10^{-3} mol d'acétate de sodium $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ et 10^{-3} mol de sulfate de sodium Na_2SO_4 . On ajoute ensuite des bactéries sulfato-réductrices *Desulfatobacterium autotrophicum*. Dans une deuxième expérience (notée **expérience 2**), on remplace la solution tampon phosphate de pH = 8 par une solution tampon phosphate de pH = 11.

Pour simplifier les raisonnements, on suppose que la réaction est totale pour les deux expériences en accord avec le bilan réactionnel suivant :



Question 38 :

A propos des expériences 1 et 2, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Avant ajout des bactéries, la mise en solution de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ et Na_2SO_4 dans la solution tampon de pH = 8 (**expérience 1**) provoque une faible diminution du pH de la solution.
- B) Avant ajout des bactéries, la mise en solution de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ et Na_2SO_4 dans la solution tampon de pH = 11 (**expérience 2**) provoque une faible diminution du pH de la solution.
- C) En présence de bactéries et en fin d'**expérience 2**, à pH = 11, les espèces soufrée et carbonée majoritaires sont respectivement HS^- et HCO_3^- .
- D) En présence de bactéries, la variation de pH en fin de réaction est plus grande pour l'**expérience 1** que pour l'**expérience 2**.
- E) En présence de bactéries, le pH final de l'**expérience 2** est inférieur au pH initial de 11.

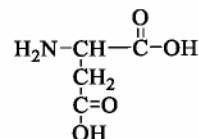
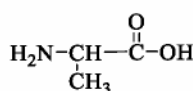
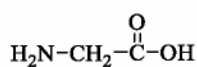
UE1 (Chimie – Biochimie)

pKa :

$pK_a(R^1R^2NH/R^1R^2N^-) \approx 34$; $pK_a[R^1CONHR^2/(R^1CONR^2)^-] \approx 21$;
 $pK_a(RCH_2OH/RCH_2O^-) = 16$; $pK_a(Et_3NH^+/Et_3N) = 10,8$;
 $pK_a(RHN_3^+/RNH_2) \approx pK_a(R^1R^2NH_2^+/R^1R^2NH) \approx 10$; $pK_a(RCO_2H/RCO_2^-) \approx 4$

Formules et pKa des acides aminés :

Acide aminé	Gly	Ala	Asp	
pKa (CO ₂ H/CO ₂ ⁻)	2,3	2,3	2,0	Glycine (Gly)
pKa (NH ₃ ⁺ /NH ₂)	9,6	9,7	9,9	Alanine (Ala)
pKa (chaîne latérale)	/	/	4,0	Acide aspartique (Asp)



Electronégativités :

élément	H	C	N	O	Cl
électronégativité	2,2	2,5	3	3,4	3

Constantes diélectriques :

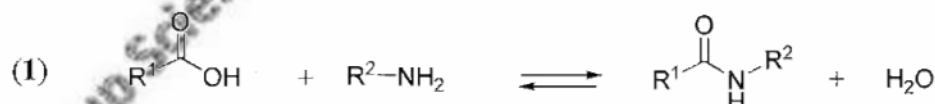
$\epsilon(\text{eau}) = 80$ et $\epsilon(\text{hexane}) = 2$

La formation de la liaison amide entre acides aminés est la base de la synthèse peptidique. Ce sujet présente et discute différentes stratégies chimiques et biochimiques de cette réaction.

A – SYNTHÈSE PEPTIDIQUE CHIMIQUE

A1 – Formation d'un amide à partir d'un acide carboxylique et d'une amine primaire

Dans les conditions standard biologiques, la réaction (1) ci-dessous n'est pas spontanée dans le sens direct.



Une autre réaction peut être envisagée à partir d'un acide carboxylique et d'une amine primaire selon l'équation bilan (2) :



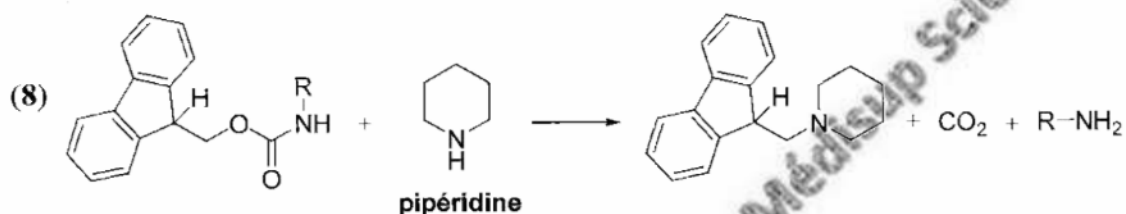
A 300 K, les valeurs de pKa des couples concernés sont $\text{pKa}(\text{R}^1\text{CO}_2\text{H}/\text{R}^1\text{CO}_2^-) = 4$ et $\text{pKa}(\text{R}_2\text{NH}_3^+/\text{R}_2\text{NH}_2) = 10$.

Question 2 : A propos des réactions (1) et (2) à 300 K, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

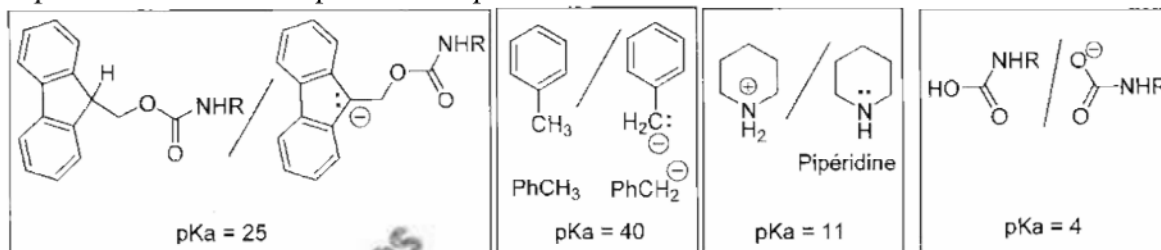
- A) La réaction (1) est beaucoup plus rapide que la réaction (2) dans les conditions standard biologiques.
- B) $K(2) > 10^4$
- C) $K(2) < 10^4$
- D) La réaction (2) déplace la réaction (1) dans le sens direct.
- E) Suite à la réaction (2), l'amine R^2NH_2 n'est plus nucléophile.

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 :

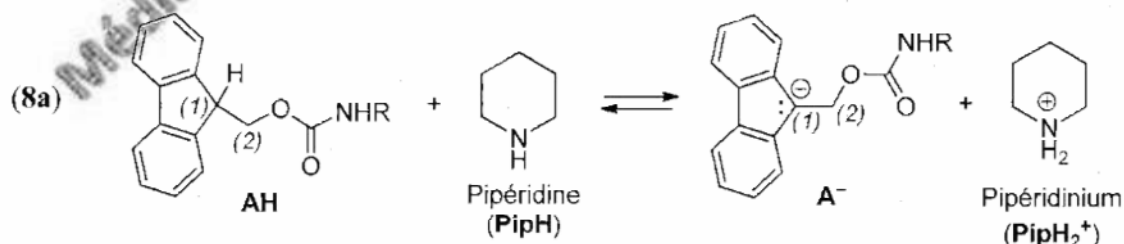


On précise les valeurs de pKa des couples ci-dessous :



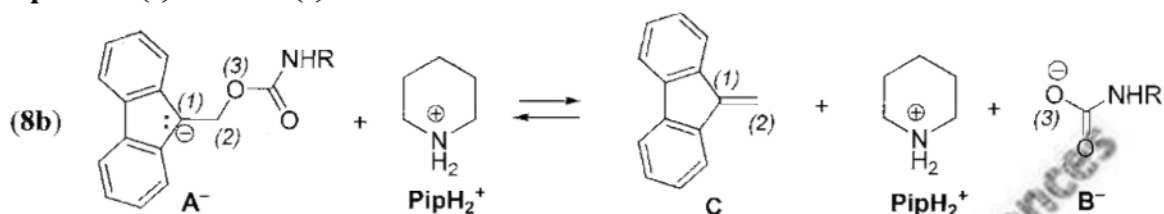
La réaction de déprotection (8) se déroule selon un mécanisme en quatre étapes.

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^- est aromatique.
- D) Le doublet non liant de l'atome de carbone (1) dans A^- se trouve dans une orbitale moléculaire sp^2 .
- E) AH est plus acide que PhCH_3 parce que le système tricyclique de AH est aromatique.

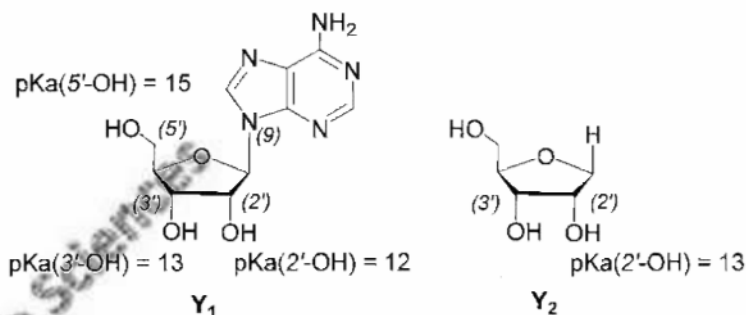
Question 14 : A propos de la deuxième étape (8b), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) correcte(s) ?



- A) La réaction (8b) est une élimination suivant un mécanisme en deux étapes.
- B) Le système tricyclique de C est aromatique.
- C) La réaction (8b) met en jeu un recouvrement orbitalaire entre l'orbitale 2p de l'atome C(1) et l'orbitale $\sigma^*_{\text{C2-O3}}$.
- D) Cette élimination est thermodynamiquement favorisée parce que C est aromatique, contrairement à A^- .
- E) La réaction (8b) est déplacée dans le sens direct grâce à une réaction acido-basique totale entre PipH_2^+ et B^- .

Question 28 :

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



- A) Si Y₁ 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 Y₁, peut être stabilisé par la présence d'une fonction alcool.
- C) Dans Y₁, l'effet inductif attracteur de l'oxygène O(5') explique la différence de pKa des deux alcools en positions (2') et (3').
- D) Dans Y₁ et Y₂, l'effet inductif donneur de l'azote N(9) de l'adénine explique la différence de pKa des alcools en position (2').
- E) Dans Y₁ et Y₂, l'effet mésomère accepteur de l'azote N(9) de l'adénine explique la différence de pKa des alcools en position (2').

UE3 (Transfert de protons et d'électrons)

■ Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\begin{aligned} \text{à } T = 300 \text{ K : } RT &= 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1} & \frac{2,3 RT}{F} &= 0,06 \text{ V} & F &= 100\,000 \text{ C.mol}^{-1} \\ \log 2 &= 0,30 & \log 2,3 &= 0,36 & \log 4 &= 0,60 & \log 8 &= 0,90 & \log 9 &= 0,95 \end{aligned}$$

Les bactéries *Nitrosomonas* interviennent dans le cycle de l'azote en oxydant les ions ammonium NH_4^+ en ion nitrite NO_2^- par action du dioxygène. Cette transformation fait également intervenir un co-facteur redox ubiquinone noté Q selon l'équation (1) :



I/ Etudes acido-basiques des ions NH_4^+ et NO_2^-

On précise ci-dessous les pKa à 300 K des fonctions acido-basiques étudiées :

$$\begin{aligned} \text{pKa} (\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) &= 3,2 & \text{pKa} (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) &= 9,2 \\ \text{pKa} (\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) &= 7,2 \end{aligned}$$

On dispose de quatre solutions de concentration $4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ contenant chacune :

- Solution **A** : du chlorure d'ammonium NH_4Cl
- Solution **B** : du nitrite de sodium NaNO_2
- Solution **C** : de l'ammoniaque NH_3
- Solution **D** : de l'acide nitreux HNO_2

Question 1 :

A propos du pH des solutions **A et **B**, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?**

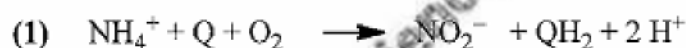
- A)** Le pH de la solution **A** vaut $3,9 \pm 0,1$
- B)** Le pH de la solution **A** vaut $5,3 \pm 0,1$
- C)** Le pH de la solution **B** vaut $2,3 \pm 0,1$
- D)** Le pH de la solution **B** vaut $7,9 \pm 0,1$
- E)** Le pH de la solution **B** vaut $12,6 \pm 0,1$

Question 2 :

En ce qui concerne les mélanges suivants, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Le mélange de 10 mL de A et de 10 mL de B donne lieu à une réaction de constante d'équilibre 10^6 .
- B) A l'équilibre, pour le mélange de 10 mL de A et de 10 mL de B, les espèces majoritaires sont NH_3 et HNO_2 .
- C) Le pH de la solution résultant du mélange de 10 mL de A et de 10 mL de B vaut $6,2 \pm 0,1$
- D) A l'équilibre, pour le mélange de 10 mL de B, 10 mL de C et 50 mL de D, on a $[\text{HNO}_2] = 2 [\text{NO}_2^-] = 4 [\text{NH}_4^+]$
- E) Le pH de la solution résultant du mélange de 10 mL de B, 10 mL de C et 50 mL de D vaut $3,5 \pm 0,1$

Dans un litre de tampon phosphate de $\text{pH} = 7,2$ et de concentration $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de NH_4^+ réagissent avec un équivalent de ubiquinone Q et un équivalent de O_2 selon la réaction (1) La réaction est considérée comme totale. On néglige les éventuelles propriétés acido-basiques des espèces Q et QH_2 .



Question 3 :

A propos de la réaction (1) effectuée à partir des conditions initiales précisées ci-dessus (en solution tampon phosphate), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Si le pH de la solution tampon est initialement de 7,2, le pH de la solution aura diminué de $0,95 \pm 0,1$ à l'équilibre.
- B) Si le pH de la solution tampon est initialement de 7,2, le pH de la solution aura diminué de $0,36 \pm 0,1$ à l'équilibre
- C) En fin de réaction, $[\text{HNO}_2] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- D) Il est plus judicieux d'utiliser une solution tampon de pH initial 8 plutôt que 7,2.
- E) Il est plus judicieux d'utiliser une solution tampon de pH initial 6,4 plutôt que 7,2.

UE1 (Chimie – Biochimie)

Aides numériques :

$RT \approx 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (à 300 K) ; $\sqrt{(3)} \approx 1,7$; $\ln(3) \approx 1,1$; $7/27 \approx 0,26$; $\sqrt{(33)} \approx 5,7$; $\sqrt{(48)} \approx 7$.

pKa :

$pK_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2) = 10,6$; $pK_a(\text{RCO}_2\text{H}/\text{RCO}_2^-) \approx 4$; $pK_a(\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}/\text{R}^1\text{R}^2\text{N}^-) \approx 34$;
 $pK_a(\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}_2^+/\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}) \approx 10$.

Acide aminé	His	Asp	Ser	Thr	Trp	Cys
$pK_a(\text{CO}_2\text{H}/\text{CO}_2^-)$	1,8	2,0	2,2	2,1	2,5	1,9
$pK_a(\text{NH}_3^+/\text{NH}_2)$	9,3	9,9	9,2	9,1	9,4	8,1
$pK_a(\text{chaîne latérale})$	6,0	4,0	>16	>16	/	10,8

Numéros atomiques :

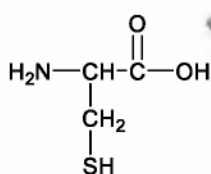
H (Z = 1), C (Z = 6), N (Z = 7), O (Z = 8), S (Z = 16), Cl (Z = 17), Ar (Z = 18), Co (Z = 27).

Constantes diélectriques ϵ :

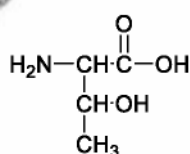
H_2O (80) ; CCl_4 (2).

Formule des acides aminés :

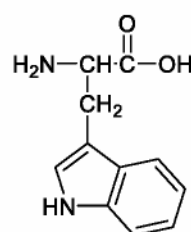
Cystéine (Cys)



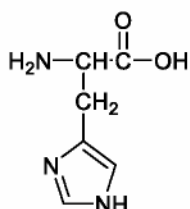
Thréonine (Thr)



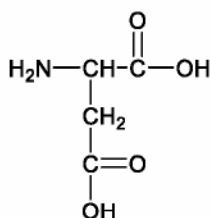
Tryptophane (Trp)



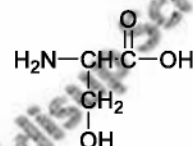
Histidine (His)



Acide aspartique (Asp)

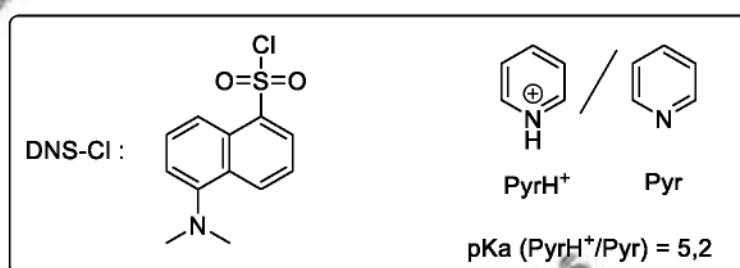
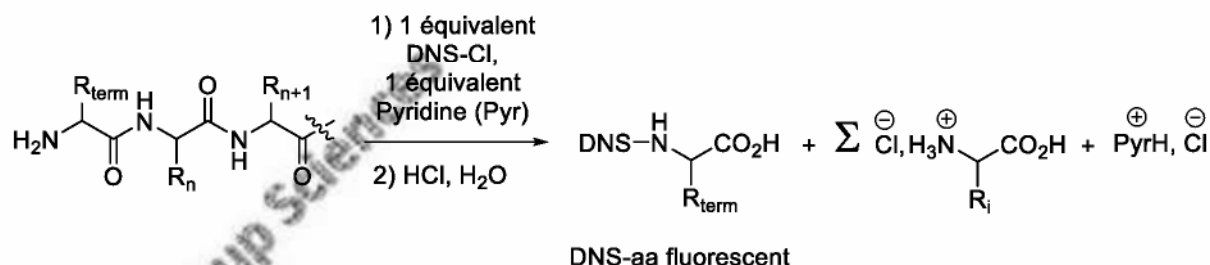


Sérine (Ser)



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 24 :

Le tripeptide $\text{H}_2\text{N-Trp-Cys-Thr-CO}_2\text{H}$, constitué des acides aminés naturels L-tryptophane, L-cystéine et L-thréonine, est dansylé puis hydrolysé en milieu acide pour conduire à trois produits (DNS-Trp, Cys-NH₃⁺ et Thr-NH₃⁺). Ils sont séparés en milieu biphasique $\text{H}_2\text{O}/\text{CCl}_4$. Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Dans l'eau à pH = 1, les acides aminés non dansylés sont plus solubles que DNS-Trp.
- B) Les acides aminés non dansylés sont plus solubles dans l'eau à pH = 1 que dans CCl_4 .
- C) La solubilité du DNS-Trp dans l'eau est plus grande à pH = 11 qu'à pH = 1.
- D) La séparation du DNS-Trp dans la phase CCl_4 et des acides aminés non dansylés dans l'eau sera plus efficace à pH = 11 qu'à pH = 1.
- E) Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

UE3 (Transfert de protons et d'électrons)

■ Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$A \ T = 300 \text{ K} : RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3 \ RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100 \ 000 \text{ C.mol}^{-1}$$

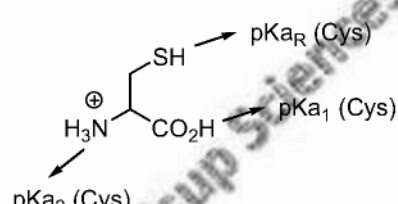
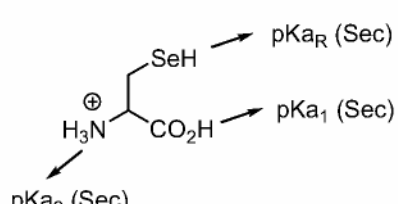
$$10^{-1,4} = 0,04 \text{ et } 10^{-0,7} = 0,2 \quad \exp 3 = 20 \quad \exp 4 = 55 \quad \exp 5 = 158 \quad \exp 6 = 403$$

La cystéine (notée Cys), comportant une fonction thiol (CysSH) sur la chaîne latérale, est un acide aminé naturel présent dans un grand nombre de protéines. La sélénocystéine (notée Sec), acide aminé beaucoup plus rare, possède une fonction sélénol (SecSeH).

On se propose de comparer les propriétés acido-basiques des deux acides aminés et les propriétés redox des chaînes latérales des deux acides aminés au sein d'une chaîne peptidique.

I/ Propriétés acido-basiques de la cystéine Cys et de la sélénocystéine Sec.

On précise ci-dessous les pKa des fonctions acido-basiques des deux acides aminés :

pKa₁ (Cys) = pKa₁ (Sec) pKa₂ (Cys) = pKa₂ (Sec) pKa_R (Cys) = 8,1 pKa_R (Sec) = 5,2 pKa₁ < pKa_R < pKa₂ (pour Cys et Sec)	Formes totalement protonées de Cys et Sec :  Cystéine (Cys)  Sélénocystéine (Sec)
---	--

On dose 5 mL d'une solution aqueuse de cystéine à la concentration $2.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution aqueuse de soude NaOH à la concentration de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
Le pH initial ($V_{\text{NaOH}} = 0 \text{ mL}$) vaut 5 et celui après avoir versé $V_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mL}$ vaut 9,2.

Question 48.

Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) concernant ce dosage :

- A) L'espèce majoritaire de la solution initiale ($V_{\text{NaOH}} = 0 \text{ mL}$) est la forme triacide faible cationique de la cystéine.
- B) Le pH de la solution initiale ne varie pas par addition de 5 mL d'eau.
- ~~C) La solution initiale de cystéine est une solution tampon.~~
- D) L'espèce majoritaire de la cystéine après avoir versé $V_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mL}$ est la forme dianionique.
- E) La solution aqueuse obtenue après avoir versé $V_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mL}$ est un mélange équimolaire d'un acide et de sa base conjuguée.

Question 49.

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

- A) Les données sont insuffisantes pour déterminer $pK_{a1}(\text{Cys})$ et $pK_{a2}(\text{Cys})$.
- B) $pK_{a2}(\text{Cys}) = 10,3$
- C) $pK_{a2}(\text{Cys}) = 9,2$
- D) Le pH de la solution obtenue après avoir versé $V_{\text{NaOH}} = 5 \text{ mL}$ vaut 8,1.
- ~~E) La solution obtenue après avoir versé $V_{\text{NaOH}} = 5 \text{ mL}$ est une solution tampon.~~

Question 50.

Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) concernant la solution après avoir versé $V_{\text{NaOH}} = 20 \text{ mL}$:

- A) Le pH de la solution obtenue après avoir versé $V_{\text{NaOH}} = 20 \text{ mL}$ vaut 11,45 ($\pm 0,02$).
- B) Le pH de la solution obtenue après avoir versé $V_{\text{NaOH}} = 20 \text{ mL}$ vaut 11,80 ($\pm 0,02$).
- C) Le pH de la solution obtenue après avoir versé $V_{\text{NaOH}} = 20 \text{ mL}$ vaut 12,60 ($\pm 0,02$).
- D) L'espèce majoritaire de la cystéine dans la solution obtenue après avoir versé $V_{\text{NaOH}} = 20 \text{ mL}$ est la forme zwitterionique.
- ~~E) La solution obtenue après avoir versé $V_{\text{NaOH}} = 20 \text{ mL}$ est une solution tampon.~~

UE1 (Chimie – Biochimie)

■ La numérotation des atomes et molécules est spécifique à chaque question. Toutes les données thermodynamiques et cinétiques sont indiquées pour $T = 300 \text{ K}$.

■ Numéro atomique :

H ($Z = 1$), C ($Z = 6$), N ($Z = 7$), O ($Z = 8$), Mg ($Z = 12$), S ($Z = 16$), Ar ($Z = 18$), Mn ($Z = 25$)

Electronégativité (échelle de Pauling) : H (2,1), C (2,5), P (2,1), S (2,6), O (3,5), F (4,0)

Constante diélectrique : $\epsilon(\text{eau}) = 80$ et $\epsilon(\text{hexane}) = 2$

■ Quelques données de pK_a :

Acides carboxyliques : $pK_{a1} = -6$ et $pK_{a2} = 4-5$

Amides : $pK_{a1} = -1$ et $pK_{a2} = 15-17$

Alcools : $pK_{a1} = -2$ et $pK_{a2} = 16-18$

Amines : $pK_{a1} = 10-11$ et $pK_{a2} = 30-34$

Thiols : $pK_{a1} = -7$ et $pK_{a2} = 10-11$

Imidazole : $pK_{a1} = 7$ et $pK_{a2} = 14$

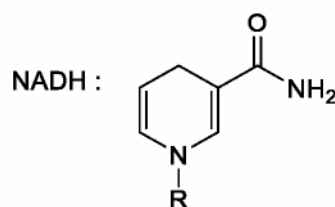
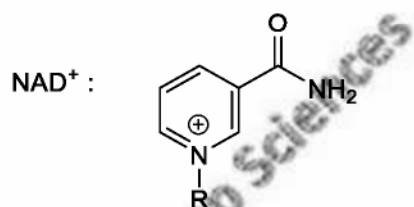
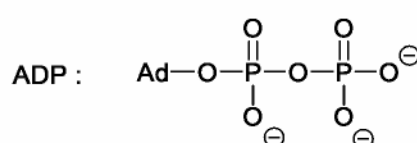
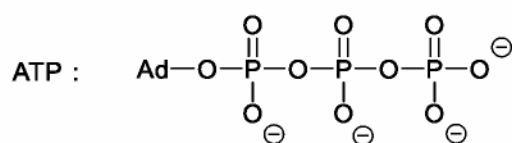
Le pK_{a1} correspond à
la forme protonnée

■ Pour simplifier les calculs, on considérera que le pH physiologique dans le globule rouge est 7 et on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

à $T = 300 \text{ K}$: $RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

■ Dans l'eau, pour simplifier, on écrira indifféremment H^+ ou H_3O^+ .

■ Formules de quelques composés mentionnés dans l'énoncé à pH physiologique :

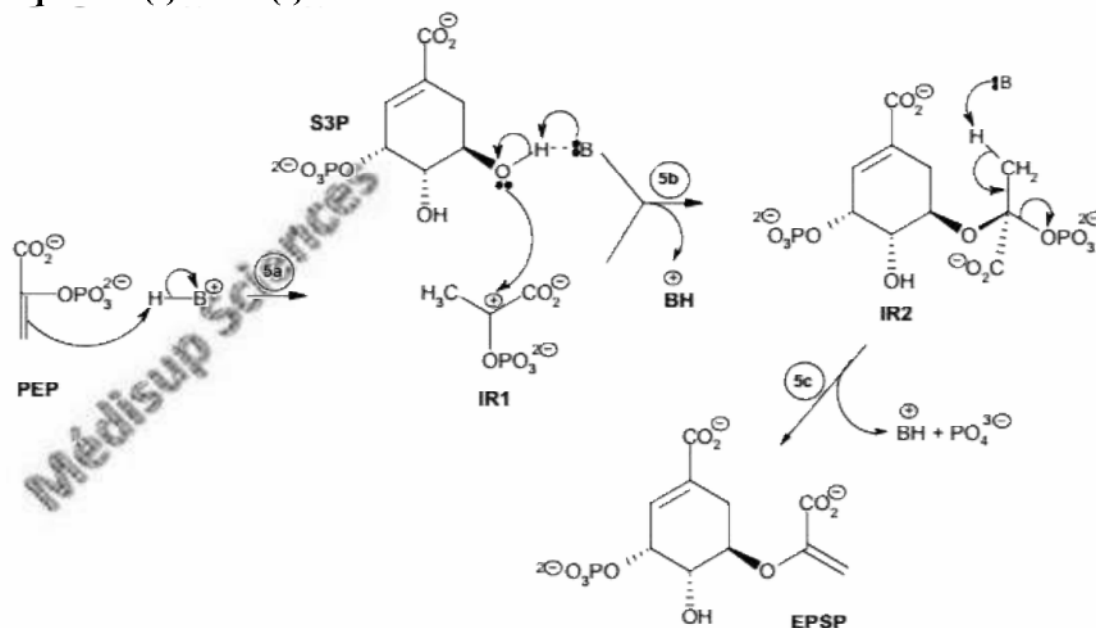


■ Le code utilisé pour les acides aminés figure ci-dessous :

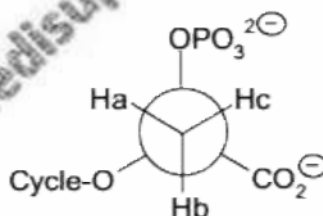
Code à 3 lettres	Dénomination commune		Code à 3 lettres	Dénomination commune
Ala	Alanine		Met	Méthionine
Cys	Cystéine		Asn	Asparagine
Asp	Acide aspartique		Pro	Proline
Clu	Acide glutamique		Gln	Glutamine
Phe	Phénylalanine		Arg	Arginine
Gly	Glycine		Ser	Sérine
His	Histidine		Thr	Thréonine
Ile	Isoleucine		Val	Valine
Lys	Lysine		Trp	Tryptophane
Leu	Leucine		Tyr	Tyrosine

Question 17.

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

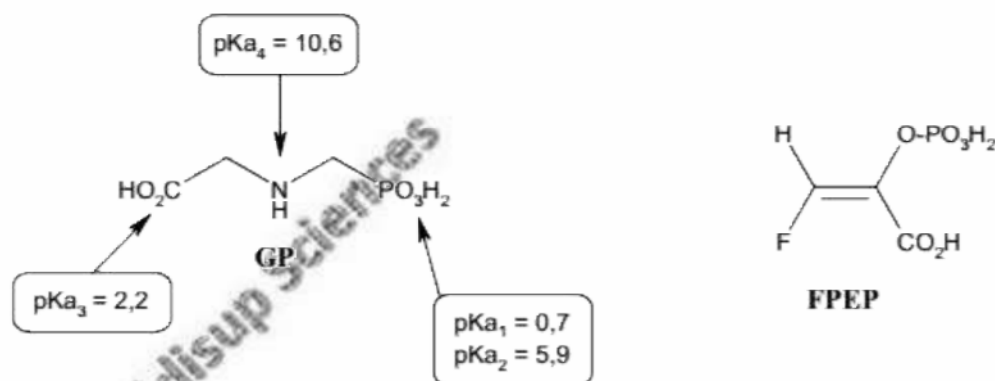


- A) L'intermédiaire **IR1** est stabilisé par l'effet inductif du groupe CO₂⁻.
- B) L'intermédiaire **IR1** est stabilisé par un effet mésomère.
- C) Le bilan des étapes (**5a-5b**) est caractéristique d'une addition *syn* concertée.
- D) Le mécanisme donné pour l'étape (**5c**) correspond à une élimination *anti*.
- E) Dans la conformation suivante (représentée en projection de Newman), seul l'atome d'hydrogène Ha peut être éliminé dans l'étape (**5c**).



III.2/ Etude des inhibiteurs

Le glyphosate (**GP**), principe actif du Roundup[®], 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 pKa 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).

UE3 (Transfert de protons et d'électrons)

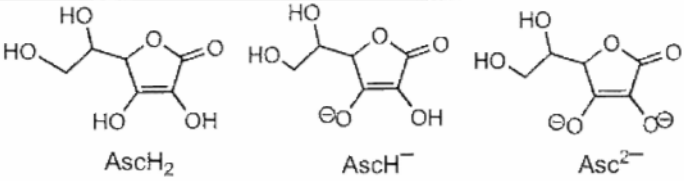
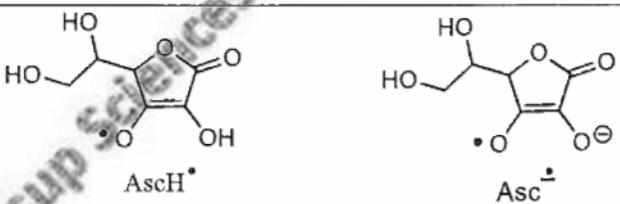
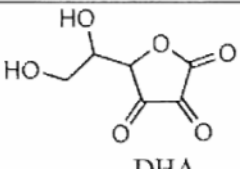
■ Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$A \text{ T} = 300 \text{ K} : RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \frac{2,3 RT}{F} = 0,06 \text{ V} \quad F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$10^{0,3} = 2 \quad 10^{-0,5} = 0,3 \quad 10^{-0,1} = 0,8 \quad \sqrt{2} = 1,41$$

La vitamine C ou acide ascorbique présente des propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices.

Les espèces oxydo-réductrices, mises en jeu dans cet exercice, sont représentées ci-dessous. Sont également indiquées les valeurs de pKa (à 300 K) impliquant chacune des espèces redox :

Couples de l'acide ascorbique : pKa ₁ (AscH ₂ /AscH ⁻) = 4,1 pKa ₂ (AscH ⁻ /Asc ²⁻) = 11,8	 AscH₂ AscH⁻ Asc²⁻
Couple du radical ascorbyle pKa (AscH [•] /Asc ^{•-}) = -0,9	 AscH[•] Asc^{•-}
Déshydroascorbate	 DHA

Les potentiels standard biologiques à 300 K sont indiqués ci-dessous :

- couple Asc^{•-}/AscH⁻, E°_{Asc^{•-}/AscH⁻} = + 0,28 V,
- couple DHA/ Asc^{•-}, E°_{DHA/Asc^{•-}} = - 0,18 V.

I/ Propriétés acido-basiques de l'acide ascorbique AscH₂.

Question 44.

Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) concernant l'espèce AscH⁻ :

- A) L'espèce AscH⁻ est une espèce ampholyte.
- B) L'espèce AscH⁻ prédomine à pH 12.
- C) Le pH d'une solution de AscH⁻ à la concentration 0,1 mol.L⁻¹ est égal à 12,40 (± 0,02).
- D) Le pH d'une solution de AscH⁻ à la concentration 0,1 mol.L⁻¹ est égal à 7,95 (± 0,02).
- E) Le pH d'une solution de AscH⁻ à la concentration 0,1 mol.L⁻¹ est égal à 2,55 (± 0,02).

Question 45.

Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) concernant l'espèce AscH_2 :

- A) AscH_2 est un diacide, sa première acidité est forte, sa deuxième est faible.
- B) Le pH d'une solution de AscH_2 à $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ est égal à $1,8 (\pm 0,02)$.
- C) Le pH d'une solution de AscH_2 à $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ est égal à $0,50 (\pm 0,02)$.
- D) Le pH d'une solution de AscH_2 à $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ est égal à $2,30 (\pm 0,02)$.
- E) Le pH d'une solution de AscH_2 à $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ est égal à $6,15 (\pm 0,02)$.

Question 46.

Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) concernant l'espèce Asc^{2-} :

- A) Asc^{2-} prédomine à pH 13.
- B) Le pH d'une solution de AscNa_2 à $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ est égal à $7,40 (\pm 0,02)$.
- C) Le pH d'une solution de AscNa_2 à $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ est égal à $12,85 (\pm 0,02)$.
- D) Le pH d'une solution de AscNa_2 à $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ est égal à $8,05 (\pm 0,02)$.
- E) La vérification *a posteriori* des approximations ne justifie pas l'utilisation de la formule approchée adéquate pour calculer le pH d'une solution à $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ en AscNa_2 .

On souhaite préparer 600 mL d'un tampon ascorbate de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de pH 4,4. Pour cela, on dispose d'eau et des solutions suivantes :

- solution d'ascorbate de sodium (AscNa_2) à la concentration $2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- solution d'hydrogénoascorbate de sodium (AscHNa) à la concentration $2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- solution d'acide chlorhydrique (HCl) à la concentration 1 mol.L^{-1} .
- solution de soude (NaOH) à la concentration 1 mol.L^{-1} .

Question 47.

Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) pour ce tampon :

- A) Dans ce mélange tampon $[\text{AscH}^-] = 2 [\text{AscH}_2]$.
- B) Dans ce mélange tampon $[\text{Asc}^{2-}] = 2 [\text{AscH}^-]$.
- C) Ce tampon est aussi efficace pour amortir les variations de pH lors de l'ajout modéré d'ions OH^- que lors de l'ajout modéré d'ions H_3O^+ .
- D) Ce tampon est plus efficace pour amortir les variations de pH lors de l'ajout modéré d'ions H_3O^+ que lors de l'ajout modéré d'ions HO^- .
- ~~E) A pH 4,4, seule l'espèce AscH^- est responsable de l'effet tampon.~~

Question 48.

Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) pour ce tampon :

- A) Pour préparer ce tampon, il faut 300 mL de la solution d' AscHNa $2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, 20 mL de soude 1 mol.L^{-1} et 280 mL d'eau.
- B) Pour préparer ce tampon, il faut 300 mL de la solution d' AscHNa $2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, 20 mL d'acide chlorhydrique 1 mol.L^{-1} et 280 mL d'eau.
- C) Pour préparer ce tampon, il faut 300 mL de la solution d' AscNa_2 $2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, 20 mL de soude 1 mol.L^{-1} et 280 mL d'eau.
- D) Pour préparer ce tampon, il faut 300 mL de la solution d' AscNa_2 $2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, 80 mL d'acide chlorhydrique 1 mol.L^{-1} et 220 mL d'eau.
- E) Pour préparer ce tampon, il faut 300 mL de la solution d' AscNa_2 $2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ 300 mL de la solution d' AscHNa $2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

UE1 (Chimie – Biochimie)

La numérotation des atomes et molécules est spécifique à chaque question.

Toutes les données thermodynamiques et cinétiques sont indiquées pour $T = 300 \text{ K}$.

■ pH physiologique = 7,4

Numéro atomique :

H ($Z=1$), C ($Z=6$), N ($Z=7$), O ($Z=8$), S ($Z=16$), Mg ($Z=12$), Zn ($Z=30$)

Electronégativité (échelle de Pauling) : H (2,1), C (2,5), P (2,1), S (2,6), O (3,5), F (4,0)

Constante diélectrique : $\epsilon(\text{eau}) = 80$ et $\epsilon(\text{hexane}) = 2$

■ H_2CO_3 : $\text{pK}_{a1} = 3,8$ et $\text{pK}_{a2} = 10,3$.

H_3PO_4 : $\text{pK}_{a1} = 2,1$; $\text{pK}_{a2} = 7,2$ et $\text{pK}_{a3} = 12,3$

H_2SO_4 : $\text{pK}_{a1} = -9$ et $\text{pK}_{a2} = 2$

Acides carboxyliques : $\text{pK}_{a1} = -6$ et $\text{pK}_{a2} = 4-5$

Amides : $\text{pK}_{a1} = -1$ et $\text{pK}_{a2} = 15-17$

Alcools : $\text{pK}_{a1} = -2$ et $\text{pK}_{a2} = 16-18$

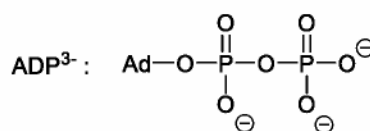
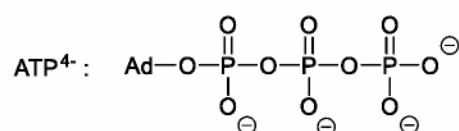
Amines : $\text{pK}_{a1} = 10-11$ et $\text{pK}_{a2} = 30-34$

Thiols : $\text{pK}_{a1} = -7$ et $\text{pK}_{a2} = 10-11$

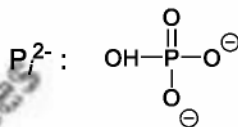
Imidazole : $\text{pK}_{a1} = 7$ et $\text{pK}_{a2} = 14$

Le pK_{a1} correspond à
la forme protonnée

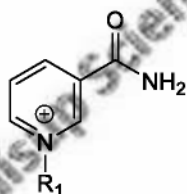
■ Formules de quelques composés mentionnés dans l'énoncé :



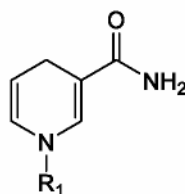
Ad-OH = Adénosine



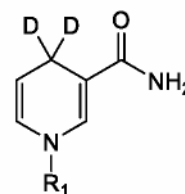
NAD⁺
ou
NADP⁺



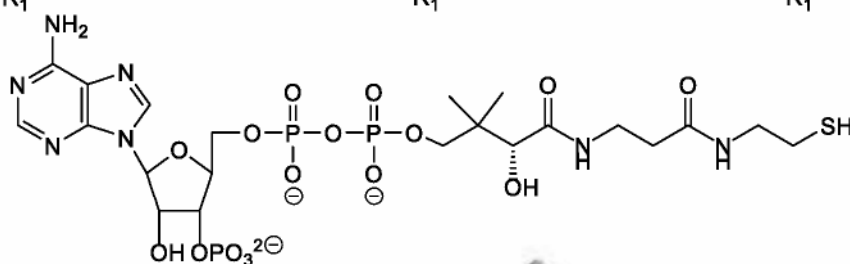
NADH
ou
NADPH :



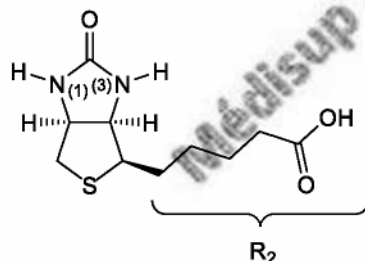
NADD :



CoA-SH :



Biotine :



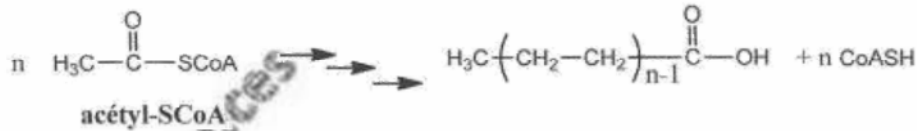
pK_a(HN(1)) = 17,4
pK_a(HN(3)) = 18,2
pK_a(CO₂H) = 4,6

■ Le code utilisé pour les acides aminés figure ci-dessous :

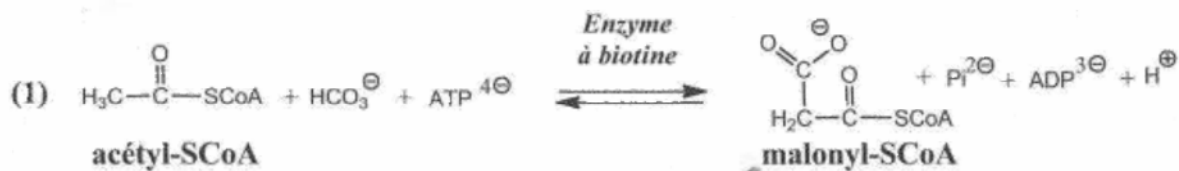
Code à 3 lettres	Dénomination commune		Code à 3 lettres	Dénomination commune
Ala	Alanine		Met	Méthionine
Cys	Cystéine		Asn	Asparagine
Asp	Acide aspartique		Pro	Proline
Clu	Acide glutamique		Gln	Glutamine
Phe	Phénylalanine		Arg	Arginine
Gly	Glycine		Ser	Sérine
His	Histidine		Thr	Thréonine
Ile	Isoleucine		Val	Valine
Lys	Lysine		Trp	Tryptophane
Leu	Leucine		Tyr	Tyrosine

II/ BIOSYNTHESE DES ACIDES GRAS

La biosynthèse des acides gras procède par allongement d'une chaîne hydrocarbonée par condensation d'unités à deux carbones dérivées de l'acétyl-Coenzyme A (notée acétyl-SCoA).



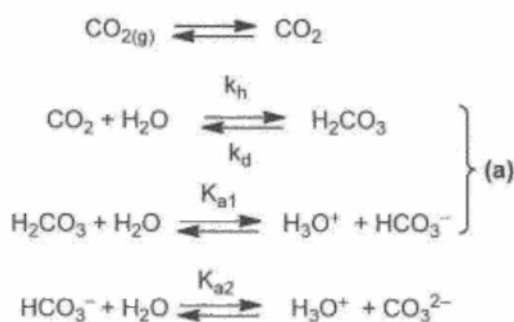
Ce processus multi-étape requiert tout d'abord la biosynthèse d'un intermédiaire, le malonyl-SCoA, obtenu par réaction de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- avec l'acétyl-SCoA. Cette réaction est couplée à l'hydrolyse de l'ATP et nécessite l'intervention de la biotine, dont le rôle est de prendre en charge la partie « CO_2 » pour permettre la carboxylation de l'acétyl-SCoA selon l'équation (1) :



On étudie, dans un premier temps, la biosynthèse du malonyl-S-CoA, puis dans un deuxième temps la séquence de transformations conduisant à la formation de la chaîne hydrocarbonée de l'acide gras.

IIA/ Autour du dioxyde de carbone

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



$k_h = 0,03 \text{ s}^{-1}$: constante de vitesse
apparente d'hydratation
 $k_d = 30 \text{ s}^{-1}$: constante de vitesse de
 déshydratation
 $pK_{a1} = 3,8$
 $pK_{a2} = 10,3$

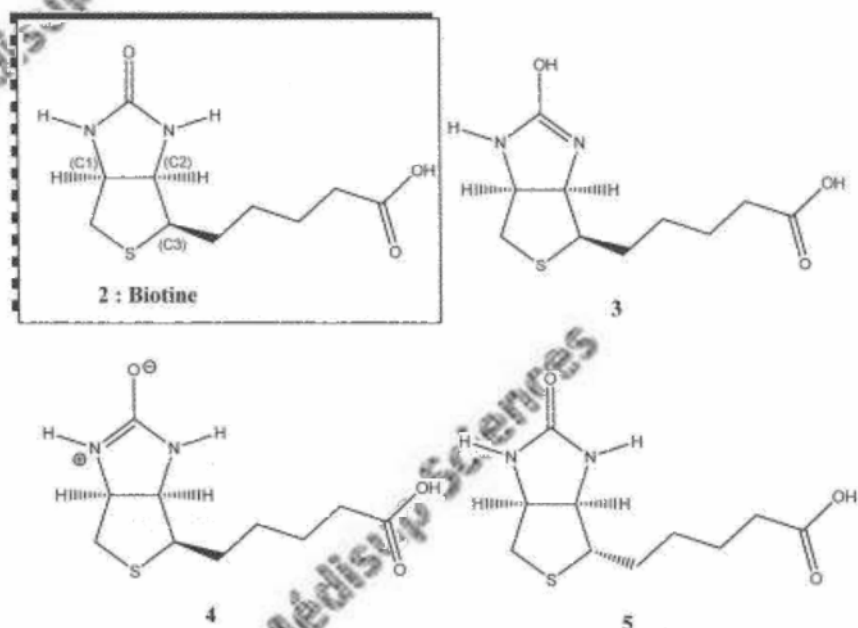
Le dioxyde de carbone gazeux, $\text{CO}_{2(\text{g})}$, est d'abord solubilisé dans l'eau (CO_2 dissous est noté sans indice) puis hydraté en dihydrogénocarbonate H_2CO_3 qui est alors impliqué dans des réactions acido-basiques. Les constantes cinétiques et thermodynamiques ci-dessus ont été mesurées dans l'eau à 300 K.

Question 6.

Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) à propos des formes hydratées de CO_2 :

- A) A pH = 7, HCO_3^- est l'espèce prédominante.
- B) A pH = 7, CO_3^{2-} est l'espèce prédominante parce qu'elle a plus de formes mésomères que HCO_3^- .
- C) L'atome de carbone de HCO_3^- est tétraédrique.
- D) HCO_3^- est plus soluble dans l'eau que CO_2 .
- E) Un abaissement de pH facilite la solubilisation de CO_2 dans l'eau.

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

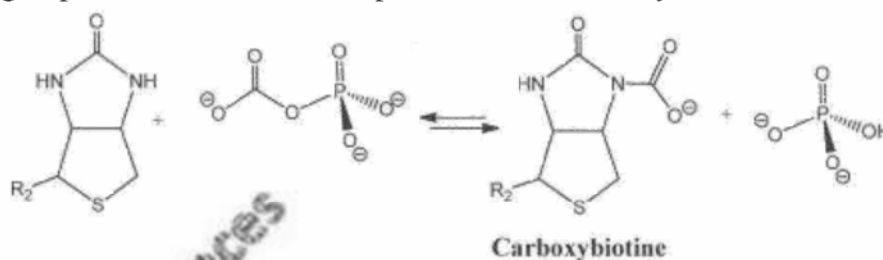


Question 15.

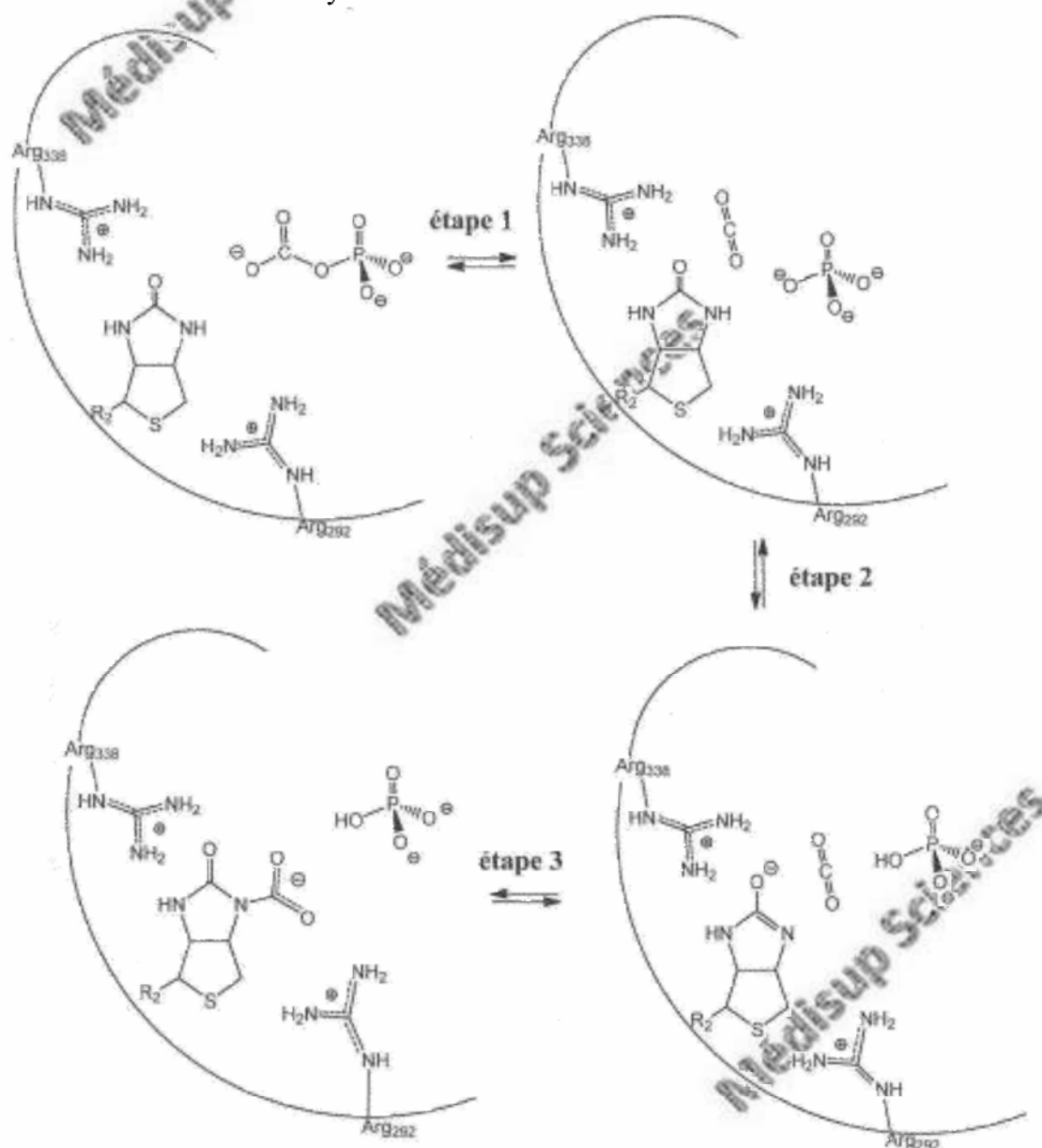
D'après la structure de la biotine **2 et en sachant que le pKa de la fonction COOH vaut 4,6 dans l'eau, cocher la(les) proposition(s) correcte(s) :**

- A) La biotine est une molécule apolaire.
- B) Le fragment urée $\text{HN}(\text{CO})\text{NH}$ 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.

L'anhydride mixte formé par réaction de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- avec l'ATP transfère ensuite son groupement 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 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 -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 (HPO_4^{2-}) formé est plus basique que l'ion phosphate (PO_4^{3-}).
- E) Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

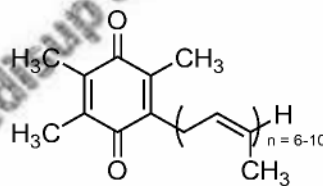
UE 3 (Transfert de protons et d'électrons)

■ Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

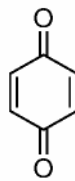
à $T = 300\text{K}$: $RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\frac{2,3 RT}{F} = 0,06 \text{ V}$ $F = 100\,000 \text{ C.mol}^{-1}$

$10^{-0,3} = 0,5$ et $10^{-0,5} = 0,3$.

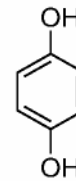
Les Ubiquinones (co-enzymes Q) sont des éléments clés de la chaîne mitochondriale intervenant dans le transfert de protons et d'électrons :



Co-enzymes Q



Q (quinone)



QH₂ (hydroxyquinone)

Dans le but d'étudier les réactions d'oxydo-réduction avec les ions cuivriques, on utilise la quinone Q et sa forme réduite QH₂ comme modèle de co-enzyme Q.

Données thermodynamiques à 300 K :

$\text{pK}_{a1} (\text{QH}_2/\text{QH}^-) = 10$ et $\text{pK}_{a2} (\text{QH}^-/\text{Q}^{2-}) = 12$

$\text{pK}_{a1} (\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 3,8$ et $\text{pK}_{a2} (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$

La forme QH₂ de l'hydroquinone est impliquée dans des équilibres acido-basiques.

Question 41.

Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) concernant les couples acido-basiques QH₂/QH⁻, QH⁻/Q²⁻ :

- A : A pH 2, l'espèce majoritaire est QH₂ et à pH 11 l'espèce majoritaire est QH⁻.
- B : A pH 9, la quantité de QH⁻ est supérieure à celle de QH₂.
- C : L'espèce QH⁻ est une espèce ampholyte.
- D : L'espèce Q²⁻ est une espèce ampholyte.
- E : Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

Question 42.

L'espèce QH₂ est dissoute dans un tampon carbonate de concentration $3 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et de pH 10. Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) concernant la solution tampon :

- A : Le couple acido-basique responsable de l'effet tampon est $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$.
- B : Le couple acido-basique responsable de l'effet tampon est $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$.
- C : Dans ce tampon, il y a plus de forme acide du tampon que de forme basique.
- D : Dans ce tampon, l'hydroquinone est majoritairement sous forme QH⁻.
- E : L'ampholyte HCO_3^- est seul responsable de l'effet tampon.

Question 43.

Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) concernant les espèces acido-basiques H_2CO_3 (dihydrogénocarbonate), HCO_3^- (hydrogénocarbonate) et CO_3^{2-} (carbonate) et leurs solutions aqueuses :

- A : L'espèce hydrogénocarbonate est une base et un acide.
- B : Pour une solution contenant de l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) à la concentration c , $\text{pH} = 7 + 1/2(\text{pK}_{\text{a}1} + \log c)$ si $\text{pH} \geq 7,5$.
- C : Pour une solution contenant de l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) à la concentration c , $\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}2} - \text{pK}_{\text{a}1}$.
- D : Le pH d'une solution contenant du carbonate de sodium (Na_2CO_3) à la concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ vaut 11,65.
- E : Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

On souhaite préparer 100 mL du tampon carbonate de concentration $3 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et de pH 10. Pour cela, on dispose d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3 masse molaire approximée à 80 g.mol^{-1}), de carbonate de sodium (Na_2CO_3 , masse molaire approximée à 100 g.mol^{-1}), d'une solution de soude (NaOH) 1 mol.L^{-1} et d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 1 mol.L^{-1} .

Question 44.

Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) concernant la préparation de ce tampon :

- A : Il faut que ce tampon contienne deux fois plus de sa forme basique que de sa forme acide.
- B : On peut utiliser l'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 et l'acide chlorhydrique.
- C : On peut utiliser l'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 et la soude.
- D : On peut utiliser le carbonate de sodium Na_2CO_3 et l'acide chlorhydrique.
- E : Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

Question 45.

Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) concernant les quantités de matière à utiliser :

- A : On peut peser 2 g de carbonate de sodium et 800 mg d'hydrogénocarbonate de sodium.
- B : On peut peser 3 g de carbonate de sodium et ajouter 10 mL de soude.
- C : On peut peser 2,4 g d'hydrogénocarbonate et ajouter 10 mL de solution d'acide chlorhydrique.
- D : On peut peser 1 g de carbonate de sodium et 1,6 g d'hydrogénocarbonate de sodium.
- E : Aucune de ces quatre propositions n'est exacte.