

I/ QUESTIONS D'ATOMISTIQUE, LIAISON CHIMIQUE ET EFFETS ELECTRONIQUES

Question 1 : A propos des atomes d'azote, d'oxygène et de soufre, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. La masse molaire atomique de l'atome d'oxygène est 8 g.mol^{-1} .
- B. L'atome d'azote a trois électrons de valence.
- C. L'atome d'azote et l'atome d'oxygène sont dans la même période de la classification périodique.
- D. L'atome de soufre et l'atome d'oxygène ont le même nombre d'électrons de valence.
- E. Au sein de l'atome de soufre, tous les électrons sont appariés.

Question 2 : Les triplets de nombres quantiques (n, l, m) suivant caractérisent un niveau d'énergie d'un électron.

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

- A. (2, 1, -2) ✗
- B. (3, 2, -1)
- C. (3, 0, 1)
- D. (2, 2, -1) ✗
- E. (0, 0, 0) ✗

Handwritten notes for Question 2:
 $0 \leq m$
 $0 \leq m-1 < 2$
 2^p
 3^s

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

- A. L'atome de Fluor (${}^9\text{F}$) possède 9 électrons dans sa couche de valence.
- B. La configuration électronique du fluor est $1s^2 2s^2 2p^5$.
- C. L'atome de Fluor (${}^9\text{F}$) est moins électronégatif que l'atome d'hélium (${}^2\text{He}$).
- D. D'après la règle de Hund il faut remplir un minimum d'orbitales atomiques de même énergie.
- E. Dans une molécule deux électrons peuvent avoir le même état quantique.

Question 4 : Pour les atomes suivants, Indiquez la (ou les) réponse (s) exacte (s) concernant les configurations électroniques à l'état fondamental.

- A. ${}_{17}\text{Cl}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
- B. ${}_{29}\text{Cu}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$
- C. ${}_{23}\text{V}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4d^3$
- D. ${}_{27}\text{Co}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
- E. ${}_{27}\text{Co}^{2+}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4d^5$

Question 5 : A propos de CO_2 , laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

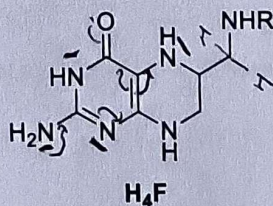
- A. Le CO_2 est une molécule polaire.
- B. L'atome de carbone de CO_2 est hybridé sp .
- C. L'atome de carbone de CO_2 possède une lacune électronique.
- D. Le CO_2 est linéaire car le carbone est hybridé sp^2 .
- E. Les orbitales moléculaires π du CO_2 sont coplanaires.

Question 6 : Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Dans la molécule BCl_3 , l'atome de bore porte un doublet non liant et la molécule a une géométrie trigonale plane.
- B. Dans la molécule H_2CO , les angles des liaisons O-C-H et H-C-H sont proches de 120° .
- C. La géométrie d'une molécule de type AL_nE_m dépend uniquement du nombre m de doublets non-liants sur l'atome central A.
- D. L'atome de soufre dans SO_2Cl_2 est du type AX_4 . La géométrie de la molécule est donc de type pyramide trigonale.
- E. Les électrons impliqués dans une liaison sont les électrons de valence.

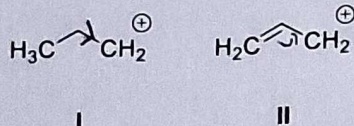
Question 7 : Le tétrahydrofolate, noté H_4F , est un cofacteur multifonctionnel. Il est notamment impliqué dans des réactions d'oxydo-réduction ainsi que dans des réactions de transfert du groupement méthyle (CH_3). La réaction de réduction en dihydrofolate H_2F en tétrahydrofolate H_4F est catalysée par l'enzyme *dihydrofolate réductase* **DHFR.**

A propos de la structure de H_2F et de H_4F , laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?



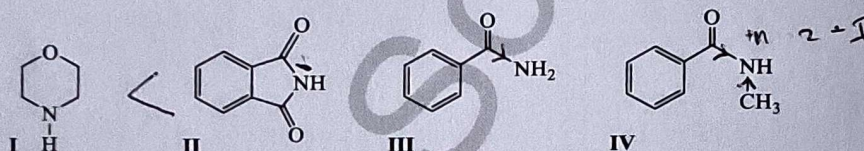
- A. Les doublets d'électrons non liant des atomes d'azote du bicyclic de H_4F sont tous délocalisés sur l'ensemble du système π . ✗
- B. Tous les atomes de carbone et d'azote du bicyclic de H_2F sont dans le même plan. ✗
- C. Le bicyclic de H_2F est un composé aromatique à 10 électrons.
- D. Une des formes mésomères représentatives de H_4F présente une séparation de charge avec la charge positive localisée sur l'atome d'oxygène. ✗
- E. Il est possible d'écrire une forme mésomère du H_4F dans laquelle un atome d'azote porte une charge négative.

Question 8 : Concernant les carbocations I et II, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?



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

Question 9 : On considère les 4 molécules suivantes dont on veut classer, par ordre croissant, le caractère basique.

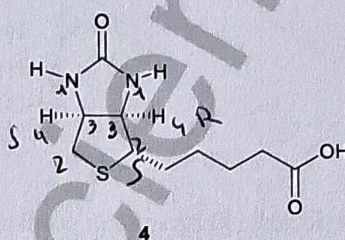
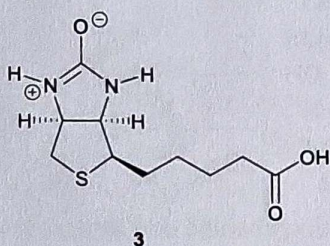
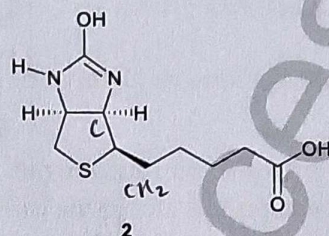
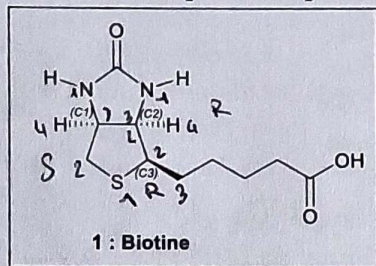


Indiquer la bonne réponse.

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

II/ STEREOCHIMIE ET REACTIVITE CHIMIQUE

Pour les questions 10 et 11, on s'intéresse à la structure de la biotine **1** ainsi que celles d'autres composés apparentés **2**, **3** et **4** qui sont représentées ci-dessous :



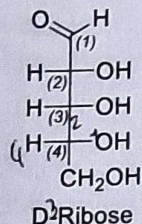
Question 10 : Laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. La molécule **2** est une forme tautomère de la biotine.
- B. La molécule **3** est une forme tautomère de la biotine.
- C. La molécule **4** est un diastéréoisomère de la biotine.
- D. Les deux atomes d'azote de la biotine **1** sont hybridés sp^2 et le doublet non-liant de chacun de ces atomes est dans une orbitale p.
- E. Les deux atomes d'azote de la biotine **1** sont hybridés sp^3 et le doublet non-liant de chacun de ces atomes est dans une orbitale sp^3 .

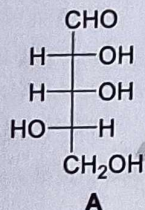
Question 11 : Laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. La biotine est une molécule chirale.
- B. Les configurations absolues des atomes de carbone numérotés (C1), (C2) et (C3) sont respectivement : *S*, *R* et *R*.
- C. Les configurations absolues des atomes de carbone numérotés (C1), (C2) et (C3) sont respectivement : *R*, *S* et *R*.
- D. Les configurations absolues des atomes de carbone numérotés (C1), (C2) et (C3) sont respectivement : *R*, *R* et *S*.
- E. Les configurations absolues des atomes de carbone numérotés (C1), (C2) et (C3) sont respectivement : *S*, *S* et *R*.

Question 12 : En vous aidant de la structure du D-ribose représentés ci-dessous, laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?



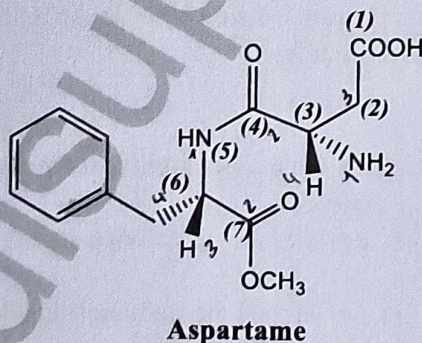
- A. Le D-ribose a un pouvoir rotatoire nul.
- B. Le D-ribose comporte 3 atomes de carbone asymétriques.
- C. Le composé A ci-après est la projection de Fisher du L-ribose.



- D. Le ribose est de série D lorsque la configuration absolue de l'atome de carbone C(4) est R.
- E. Le composé A et le D-ribose sont des conformères.

Question 13 : La molécule de l'aspartame est représentée ci-dessous.

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

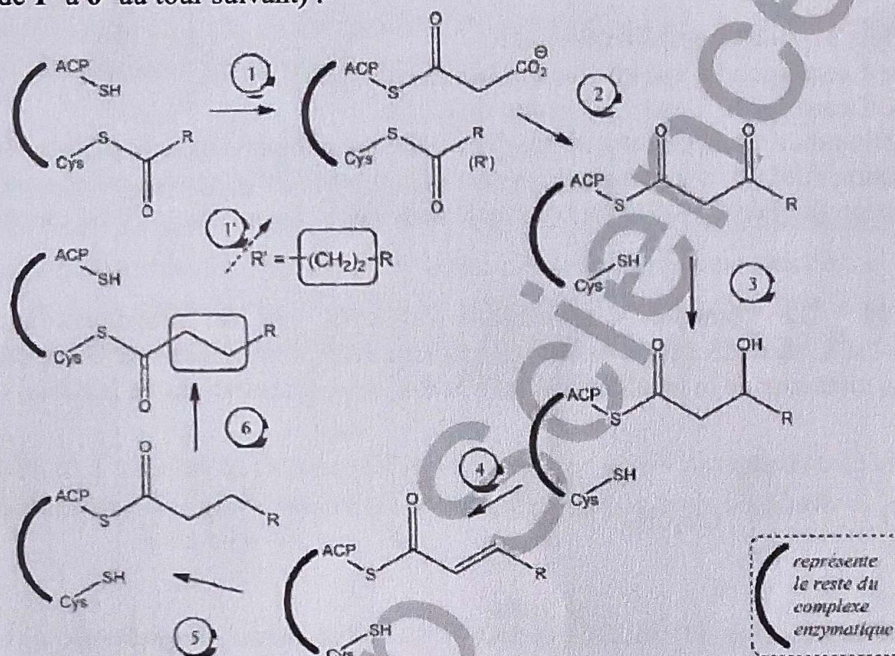


- A. L'isomère représenté est l'isomère 3S,6R et il a un pouvoir rotatoire nul.
- B. L'isomère représenté est l'isomère 3S,6S.
- C. Il existe au maximum deux autres isomères optiques pour cette molécule.
- D. Il existe 3 isomères optiques de cette molécule et une forme méso.
- E. Les isomères 3S,6R et 3R,6S sont des énantiomères.

Pour les questions 14 et 15, on s'intéresse à la biosynthèse des acides gras.

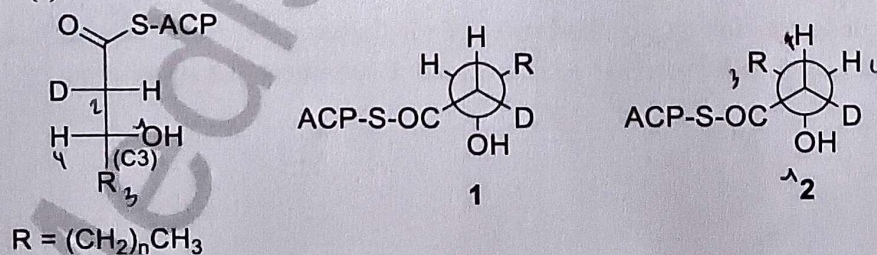
La biosynthèse des acides gras est catalysée par un complexe enzymatique, l'*acide gras synthase*. Au sein de ce complexe enzymatique, deux fonctions thiols jouent un rôle clé. L'une est un résidu cystéine, noté Cys-SH qui porte la chaîne en croissance (-COR) et l'autre est un bras pantothényle, noté ACP-SH, qui fixe les unités malonate $[-COCH_2CO_2^-]$ servant à la croissance de la chaîne hydrocarbonée.

Chaque cycle d'élongation comporte six étapes qui font l'objet de cette étude (numérotées de 1 à 6, puis de 1' à 6' au tour suivant) :



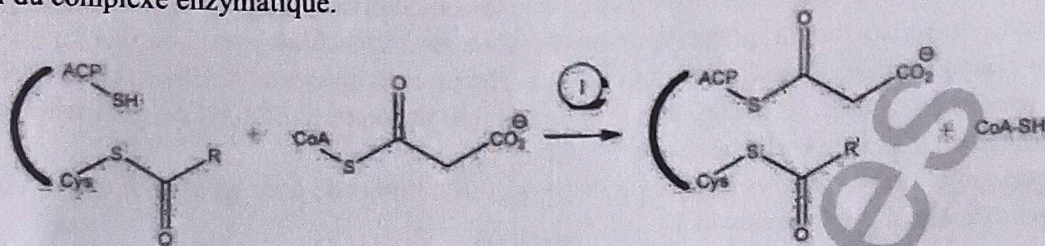
A chaque étape, certains résidus d'acides aminés présents au site actif ont un rôle important.

Question 14 : Sachant que, pour la quatrième étape, seuls les composés de configuration R en (C3) sont substrats de l'enzyme, laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?



- Le composé représenté en projection de Fischer et le composé 1 représenté en projection de Newman sont identiques.
- Le composé représenté en projection de Fischer est substrat de l'enzyme.
- Le composé 1 est substrat de l'enzyme, mais pas le composé 2.
- Le composé 2 est l'énantiomère du composé représenté en projection de Fischer.
- Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

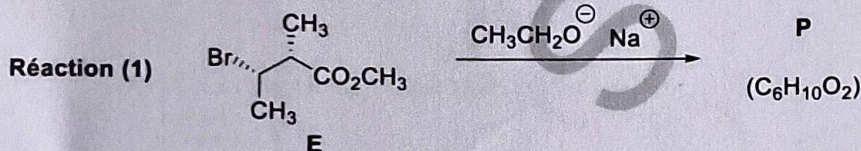
Question 15 : La première étape permet la fixation d'un groupement malonyl sur l'unité ACP-SH du complexe enzymatique.



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

- A) L'étape 1 correspond à une attaque nucléophile de type $SN1$.
- B) L'étape 1 correspond à une élimination de type $E2$.
- C) La fonction thiol est, d'une manière générale, bon nucléophile car très polarisable.
- D) La fonction thiol est, d'une manière générale, bon nucléofuge car très polarisable.
- E) La fonction thiol de CoA-SH est bon nucléofuge car sa base conjuguée est une base forte.

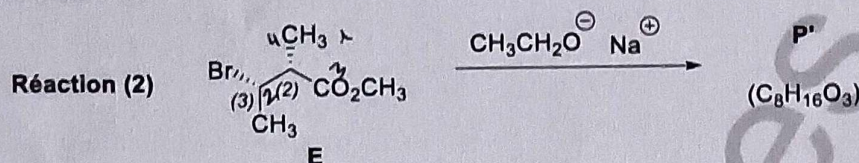
Question 16 : Le composé E ci-dessous est traité par de l'éthanolate de sodium ($CH_3CH_2O^-Na^+$), réaction (1). Il se forme majoritairement un produit P de formule brute $C_6H_{10}O_2$. La cinétique de la réaction dépend à la fois des concentrations de $[EtONa]$ et de $[E]$.



Concernant la réaction (1) et du produit P qui s'est formé, laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Le composé P possède une double liaison de configuration absolue Z.
- B. Le composé P possède une double liaison de configuration absolue E.
- C. La réaction est une élimination d'ordre 1.
- D. Au cours de la réaction, un doublet non liant de l'oxygène de $EtONa$ attaque l'orbitale σ^* d'une liaison C-H de la molécule E.
- E. Pour que la réaction ait lieu, l'orbitale σ de la liaison C-Br de la molécule E doit attaquer l'orbitale σ^* de la liaison C-H de la molécule E qui interagit avec $EtONa$.

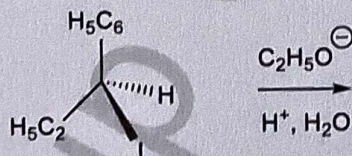
Question 17 : Lors de la réaction entre composé **E** et l'éthanolate de sodium ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \text{Na}^+$), réaction (2), il se forme également un produit secondaire **P'** de formule brute $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$, selon une cinétique d'ordre 2.



Concernant la réaction (2) et du produit **P'** qui s'est formé, laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Le composé **P'** est obtenu sous forme d'un mélange racémique.
- B. Le composé **P'** est de configuration absolue $2S,3R$.
- C. La réaction de formation du composé **P'** est une réaction de substitution nucléophile.
- D. La réaction de formation du composé **P'** passe par un intermédiaire réactionnel. $\times$
- E. Au cours de la réaction de formation du composé **P'**, un doublet non liant de l'atome oxygène de EtONa attaque l'orbitale σ^* de la liaison C-Br de la molécule **E**.

Question 18 : La réaction de l'éthanolate ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$) sur le dérivé iodé représenté ci-dessous se fait en deux étapes et conduit à plusieurs composés de formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$.



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

- A. La réaction passe par un intermédiaire.
- B. On obtient un mélange racémique.
- C. La vitesse de la réaction dépend de la concentration en éthanolate.
- D. On obtient un composé achiral.
- E. La cinétique est d'ordre 2.