

PCEM 1

CHIMIE

Année 2007-2008

- Durée de l'épreuve : 1 heure.
- Le questionnaire comporte **5 pages de questions** comprenant en tout **20 questions numérotées de 1 à 20, indépendantes les unes des autres** et notées chacune **sur 1 point**.
- Sur la feuille réponse, chaque rangée de cases porte un numéro (1 à 20) représentant le numéro de la question et 7 lettres (A, B, C, D, E, F, G) correspondant chacune à 1 réponse possible.
- Pour chaque question, **une ou plusieurs propositions sont exactes**.
- Noircissez la ou les case(s) correspondant à la ou aux proposition(s) exacte(s).
- **Seules seront comptabilisées comme bonnes les réponses dont toutes les propositions exactes, et seulement celles-ci, auront été cochées.**

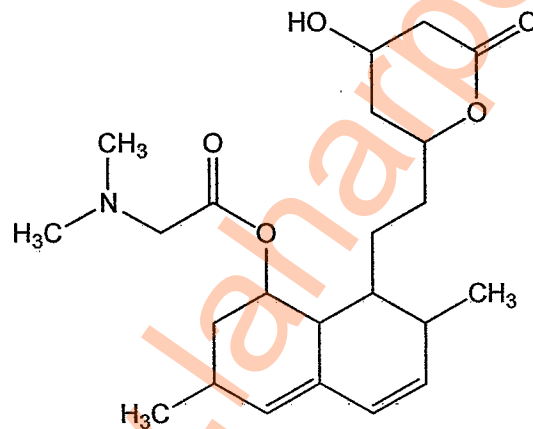
1. A propos d'atomistique :

- A. un atome est constitué d'un noyau et de protons gravitant autour de celui-ci
- B. un atome n'est pas toujours électriquement neutre
- C. un atome possède toujours un nombre identique de protons et de neutrons
- D. les gaz rares ont leur couche externe entièrement remplie ; ce qui explique leur inertie chimique
- E. les atomes comportant 7 électrons sur leur couche de valence ont une électronégativité très faible
- F. les atomes comportant 1 électron sur leur couche de valence ont une électronégativité très élevée
- G. aucune des propositions précédentes (A à F) n'est exacte

2. L'eau

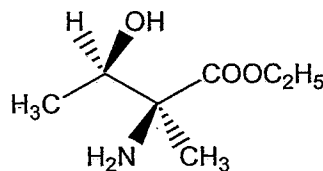
- A. possède exclusivement des liaisons de covalence pure (liaisons de covalence non polarisées)
- B. est une molécule polaire
- C. peut former des liaisons hydrogène avec le groupement hydroxyle (-OH) des molécules d'éthanol
- D. peut former une liaison dative avec un proton et créer ainsi l'ion hydronium
- E. comporte deux liaisons ioniques
- F. est un bon solvant de l'acide décanoïque (l'acide décanoïque se solubilise facilement dans l'eau)
- G. ne correspond à aucune des propositions précédentes (A à F)

3. A propos de la molécule représentée ci-dessous (analogue de la simvastatine, hypolipidémiant) :



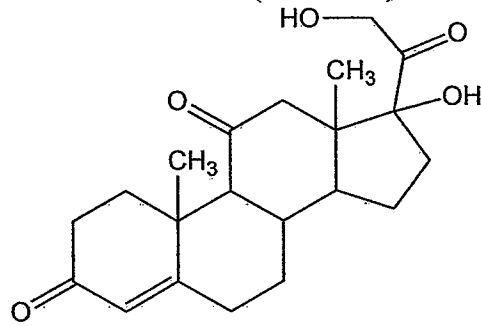
- A. elle comporte une seule fonction alcool
- B. elle comporte une seule fonction hémiacétal
- C. elle comporte une seule fonction amine
- D. elle comporte une seule fonction amide
- E. elle comporte au moins une fonction anhydride d'acide
- F. elle comporte au moins un cycle aromatique
- G. elle comporte une seule fonction ester cyclique (lactone)

4. A propos de la molécule représentée ci-dessous :



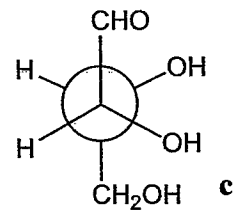
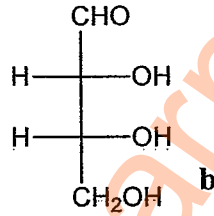
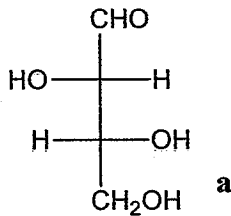
- A. elle se nomme (2S,3S)-2-amino-2,3-diméthyl-3-hydroxypropanoate d'éthyle
- B. elle se nomme (2R,3R)-2-amino-2,3-diméthyl-3-hydroxypropanoate d'éthyle
- C. elle se nomme (2S,3R)-2-amino-2,3-diméthyl-propan-3-oloate d'éthyle
- D. elle se nomme (2S,3S)-2-amino-3-hydroxy-2-méthylbutanoate d'éthyle
- E. elle se nomme (2R,3R)-2-amino-3-hydroxy-2-méthylbutanoate d'éthyle
- F. elle se nomme (2S,3R)-2-amino-3-hydroxy-2-méthylbutanoate d'éthyle
- G. aucune des propositions précédentes (A à F) n'est exacte

5. A propos de la molécule représentée ci-dessous (cortisone) :



- A. elle ne comporte aucun carbone asymétrique
- B. elle comporte 1 carbone asymétrique
- C. elle comporte 3 carbones asymétriques
- D. elle comporte 6 carbones asymétriques
- E. elle comporte 7 carbones asymétriques
- F. elle possède 8 isomères optiques
- G. elle possède 64 isomères optiques

6. A propos des représentations a, b et c de molécules possédant la même formule développée :



- A. a et b sont énantiomères
- B. a et b sont conformères
- C. a et b sont identiques (conformations et configurations identiques)
- D. a et c sont conformères
- E. a et c sont diastéréoisomères
- F. a et c sont identiques (conformations et configurations identiques)
- G. aucune des propositions précédentes (A à F) n'est exacte

7. A propos de l'acétone :

- A. les formes énol et cétone sont conformères
- B. les formes énol et cétone sont des formes limites de résonance (effet mésomère)
- C. les formes énol et cétone sont tautomères
- D. les formes énol et cétone sont impliquées dans un équilibre chimique engendrant le déplacement d'un atome d'hydrogène
- E. les formes énol et cétone sont appelées lactone-lactime lorsqu'elles sont présentes dans un cycle
- F. l'ion énolate (résultant de l'arrachement d'un hydrogène mobile en α du groupement carbonyle par une base forte) est stabilisé par résonance (effet mésomère)
- G. aucune des propositions précédentes (A à F) n'est exacte

8. A propos de la fonction amide :

- A. le doublet libre de l'azote peut se délocaliser avec les électrons π du groupement carbonyle
- B. le doublet libre de l'oxygène peut se délocaliser avec les électrons π du groupement carbonyle
- C. elle donne lieu à une tautomérie (amides non substitués et N-monosubstitués)
- D. l'environnement immédiat de l'atome de carbone correspond à une géométrie en tétraèdre selon le modèle VSEPR (les liaisons de l'atome de carbone sont disposées en tétraèdre)
- E. l'environnement immédiat de l'atome de carbone correspond à une géométrie plane selon le modèle VSEPR (les liaisons de l'atome de carbone sont dans le même plan)
- F. les amides sont très basiques
- G. aucune des propositions précédentes (A à F) n'est exacte

9. Soit les quatre composés suivants : phénylamine (e) ; *N*-phénylaniline (f) ; benzylamine (g) ; triphénylamine (h). Leur classement par caractère basique croissant (dans l'eau) est (en prenant en compte le site le plus basique, si une molécule comporte plusieurs sites basiques) :

- A. $h < f < e < g$
- B. $f < e < h < g$
- C. $f < h < e < g$
- D. $h < g < f < e$
- E. $g < e < f < h$
- F. $g < h < f < e$
- G. différent de chacune des propositions précédentes (A à F)

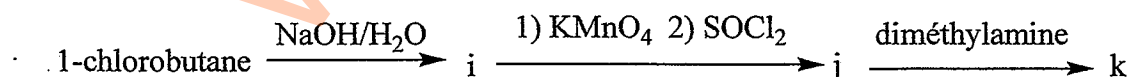
10. L'éthanol

- A. possède une K_a inférieure à celle du méthanol
- B. possède une K_a inférieure à celle du 2-méthylpropan-2-ol
- C. possède une K_a inférieure à celle du phénol
- D. possède une K_a inférieure à celle de l'éthanthiol
- E. possède une température d'ébullition supérieure à celle du 2-méthylpropan-2-ol
- F. possède une température d'ébullition supérieure à celle de l'acide acétique
- G. ne correspond à aucune des propositions précédentes (A à F)

11. L'éthanol

- A. réagit avec une base forte pour former un composé comportant l'ion éthanolate qui est électrophile
- B. réagit avec une base forte pour former un composé comportant l'ion éthanoate qui est nucléophile
- C. réagit avec l'acide formique pour former un acétal (réaction réversible)
- D. réagit avec l'acide formique pour former le méthanoate d'éthyle (réaction réversible)
- E. mis en présence de H_2SO_4 , à $120^\circ C$, forme de l'éthoxyéthane
- F. mis en présence de H_2SO_4 , à $120^\circ C$, forme un ester d'acide sulfonique
- G. ne correspond à aucune des propositions précédentes (A à F)

12. Soit les séquences réactionnelles suivantes (certaines réactions peuvent être réversibles ; i, j et k désignent le produit organique principal, dont la synthèse peut être accompagnée de celles de divers produits secondaires) :



- A. i est le but-1-ène, obtenu après une réaction d'élimination
- B. i est le butan-1-ol, obtenu après une réaction de substitution électrophile
- C. i est le butan-1-ol, obtenu après une réaction de substitution nucléophile
- D. j est une cétone α -halogénée
- E. k est obtenu après une réaction d'addition-élimination correspondant à une substitution
- F. k comporte une fonction imine
- G. k est le *N,N*-diméthylbutanamide

13. A propos de la réactivité chimique générale de composés organiques :

- A. les alcènes et les alcynes subissent facilement des réactions d'addition nucléophile
- B. les alcènes et les alcynes subissent facilement des réactions d'addition électrophile
- C. les hydrocarbures benzéniques subissent facilement des réactions d'addition électrophile
- D. les hydrocarbures benzéniques subissent facilement des réactions de substitution nucléophile
- E. les aldéhydes et les cétones subissent facilement des réactions d'addition nucléophile
- F. les additions impliquant les aldéhydes et les cétones sont toujours des additions électrophiles
- G. aucune des propositions précédentes (A à F) n'est exacte

14. A propos des équilibres acido-basiques en solution aqueuse diluée :

- A. le pKa du couple $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HPO}_4^{2-}$ est inférieur au pKa du couple $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$
- B. le pKa du couple $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ est inférieur au pKa du couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$
- C. un acide fort est totalement dissocié (dans l'eau)
- D. un acide faible possède un pKa inférieur à 0
- E. l'acétate de sodium est une base forte
- F. l'éthanol est une espèce indifférente (dans l'eau)
- G. aucune des propositions précédentes (A à F) n'est exacte

15. Soit l'acide carbonique H_2CO_3 ($K_{a1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$)

On supposera qu'aux concentrations utilisées, les approximations habituelles sont vérifiées.

- A. le pH d'une solution de H_2CO_3 $3,7 \cdot 10^{-3}$ mol/L est 4,4 (à 10^{-2} près)
- B. le pH d'une solution de H_2CO_3 $3,7 \cdot 10^{-3}$ mol/L est 6,34 (à 10^{-2} près)
- C. le pH d'une solution de H_2CO_3 $3,7 \cdot 10^{-3}$ mol/L est 1,21 (à 10^{-2} près)
- D. dans le sang (pH = 7,2), l'espèce majoritaire est H_2CO_3
- E. dans le sang (pH = 7,2), l'espèce majoritaire est HCO_3^-
- F. dans le sang (pH = 7,2), l'espèce majoritaire est CO_3^{2-}
- G. aucune des propositions précédentes (A à F) n'est exacte

16. A propos des équilibres d'oxydo-réduction :

- A. une augmentation du nombre d'oxydation d'une espèce correspond à sa réduction
- B. une diminution du nombre d'oxydation d'une espèce correspond à son oxydation
- C. le nombre d'oxydation de chaque atome d'oxygène dans H_2O_2 est -2
- D. le nombre d'oxydation de chaque atome d'hydrogène dans H_2O_2 est +2
- E. le nombre d'oxydation de l'atome d'hydrogène dans HF est -1
- F. le nombre d'oxydation de l'atome d'hydrogène dans KH est +1
- G. aucune des propositions précédentes (A à F) n'est exacte

17. Calculer le potentiel d'électrode E du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ ($E^\circ = + 1,33$ V) dans les conditions suivantes : pH = 2 ; T = 25°C ; $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,1$ mol/L et $[\text{Cr}^{3+}] = 0,1$ mol/L.

- A. E = 0,99 V
- B. E = 1,03 V
- C. E = 1,06 V
- D. E = 1,12 V
- E. E = 1,23 V
- F. E = 1,28 V
- G. aucune des propositions précédentes (A à F) n'est exacte

18. Soit les 2 couples d'oxydo-réduction suivants : $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ ($E^\circ = 0,94\text{V}$) et HNO_2/NO ($E^\circ = 0,98\text{V}$). La réaction ayant lieu spontanément entre ces 2 couples dans les conditions standard, en milieu acide est :

- A. $2 \text{NO} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{HNO}_2$
- B. $3 \text{HNO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- C. $\text{NO}_3^- + 5 \text{H}^+ + 2 \text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + 2 \text{NO} + 3 \text{H}_2\text{O}$
- D. $\text{HNO}_2 + 2 \text{NO} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 5 \text{H}^+ + 2 \text{HNO}_2$
- E. $\text{NO} + \text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{HNO}_2$
- F. $6 \text{HNO}_2 \rightarrow 4 \text{NO} + 2 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+$
- G. différente de chacune des propositions précédentes (A à F)

19. Calculer la variation d'enthalpie libre standard ΔG° de la réaction de formation d'une liaison peptidique entre la leucine et la glycine :



| | Leu (s) | Gly (s) | Leu-Gly (s) | H ₂ O (l) |
|--|---------|---------|-------------|----------------------|
| S° (J. mol ⁻¹ .K ⁻¹) | 207 | 122 | 281 | 70 |
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹) | - 644 | - 529 | - 866 | - 286 |

- A. $\Delta G^\circ = - 32,12 \text{ kJ/mol}$ (à 10^{-2} près)
- B. $\Delta G^\circ = + 14,44 \text{ kJ/mol}$ (à 10^{-2} près)
- C. $\Delta G^\circ = + 18,78 \text{ kJ/mol}$ (à 10^{-2} près)
- D. $\Delta G^\circ = + 105,53 \text{ kJ/mol}$ (à 10^{-2} près)
- E. la réaction est spontanée dans les conditions standard
- F. la réaction n'est pas spontanée dans les conditions standard
- G. aucune des propositions précédentes (A à F) n'est exacte

20. Calculer l'énergie de la liaison N-N dans l'hydrazine (N_2H_4).

On adoptera les valeurs suivantes (à 25°C) :

$$\text{El (H-H)} = - 434,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{El (N}\equiv\text{N)} = - 944,68 \text{ kJ/mol} \quad (\text{El : énergie de liaison})$$

$$\text{El (N-H)} = - 390,12 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H^\circ \text{N}_2\text{H}_4 (\text{g}) = + 93,63 \text{ kJ/mol}$$

- A. $\text{El (N-N)} = + 225,5 \text{ kJ/mol}$ (à 10^{-2} près)
- B. $\text{El (N-N)} = - 361,5 \text{ kJ/mol}$ (à 10^{-2} près)
- C. $\text{El (N-N)} = - 261,57 \text{ kJ/mol}$ (à 10^{-2} près)
- D. $\text{El (N-N)} = - 159,97 \text{ kJ/mol}$ (à 10^{-2} près)
- E. $\text{El (N-N)} = - 131,67 \text{ kJ/mol}$ (à 10^{-2} près)
- F. $\text{El (N-N)} = - 123,12 \text{ kJ/mol}$ (à 10^{-2} près)
- G. aucune des propositions précédentes (A à F) n'est exacte