



Tutorat Lyon Est

Année Universitaire 2022 – 2023

Unité d'Enseignement Spécialité Pharmacie

Annale PASS 2021-2022 – Examen de Rattrapage : Chimie
Physique et Générale, Chimie Organique

Correction détaillée

Lydia SOUAK
Panayotis TSAOUSSIS

Correction rapide

<u>Questions</u>	<u>Réponses</u>
1	CE
2	E
3	E
4	ACE
12	B
13	BE
14	ABE
15	BCD
16	CE

Question 1

Cette question concerne les réactions chimiques en solution aqueuse diluée.

On place dans une fiole jaugée de 1 L : $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol de H_2SO_4 (considéré comme un diacide fort) et $4,5 \cdot 10^{-2}$ mol de HBr et on complète à 1 L avec de l'eau pure.

On donne : $pK_a \text{ HBr} = -9$; $\log(5) = 0,7$; $\log(4,75) = 0,68$; $\log(100) = 2$. Quelle(s) est(sont) la (les) proposition(s) exacte(s) :

- A. il s'agit d'une réaction entre un diacide fort et un acide faible à comportement fort.
- B. il faut prendre en compte l'autoprotolyse de l'eau.
- C. le pH est égal à 1,3.
- D. le pH est égal à 1,32.
- E. si on ajoute 0,05 mol de NaOH, le pH est égal à 7.

A FAUX HBr et H_2SO_4 sont tous les deux des acides forts :

- H_2SO_4 est considéré comme un diacide fort (données de l'énoncé) ;
- HBr a un pK_a de -9 . Or, un acide avec un $pK_a < 0$ est un acide fort.

B FAUX On tient compte de l'autoprotolyse de l'eau dans deux cas de figure :

- Lorsque la concentration est inférieure à $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, ce qui n'est pas le cas ici ;
- Lorsque le pH est compris entre 6,5 et 7,5.

Calculons donc le pH de la solution. Dans la solution se trouvent deux acides forts. Ainsi, la formule pour calculer le pH sera la suivante :

$$pH = pC = -\log([H_3O^+])$$

La concentration de H_3O^+ se trouve en additionnant les concentrations des acides en solution (attention, n'oubliez pas que H_2SO_4 est un diacide ! On compte donc sa concentration deux fois) :

$$c = [H_2SO_4] \times 2 + [HBr]$$

$$c = 2,5 \cdot 10^{-3} \times 2 + 4,5 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

On peut maintenant calculer pC : $pC = -\log(c) = \log(5 \cdot 10^{-2}) = \mathbf{1,3}$.

Donc **B FAUX C VRAI** et **D FAUX**.

E VRAI En effet, la concentration en base forte (NaOH) étant égale à la concentration en acide fort c, le pH final de la solution est de 7 (solution neutre).

Question 2

Cette question concerne les réactions chimiques en solution aqueuse diluée.

Dans une fiole jaugée de 1 L, on place 10^{-3} mol de SO_4^{2-} et 10^{-2} mol de $S_2O_8^{2-}$ puis on complète à 1 L avec de l'eau pure. On donne : $E^\circ SO_4^{2-} / S_2O_8^{2-} = 2 \text{ V}$; $\log(10) = 1$; $\log(10000) = 4$

Quelle(s) est(sont) la (les) proposition(s) exacte(s) :

- A. $S_2O_8^{2-}$ cède deux électrons à SO_4^{2-} .

- B. si on ajoute à la solution 10^{-3} mol de HCl, le potentiel de la solution diminue.
- C. si on ajoute à la solution 10^{-3} mol de HCl, le potentiel de la solution augmente.
- D. à l'équilibre, le potentiel du couple est égal à 2,03 V.
- E. à l'équilibre, le potentiel du couple est égal à 2,12 V.

A FAUX c'est l'inverse ! Voici la demi-équation du couple redox :



Donc dans ce couple, SO_4^{2-} est le réducteur et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est l'oxydant. Donc c'est SO_4^{2-} qui cède deux électrons à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

B FAUX En effet on voit avec la demi-équation que ce couple est indépendant du pH. Donc l'ajout d'HCl ne change pas le potentiel de la solution.

C FAUX cf item B.

D FAUX. Calculons le potentiel :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{ox}]^{\alpha'}}{[\text{red}]^\alpha}$$

Avec :

$$E^\circ = 2 \text{ V}$$

$$n = 2 \text{ électrons}$$

$$[\text{ox}] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol/L et } \alpha' = 1$$

$$[\text{red}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol/L et } \alpha = 2$$

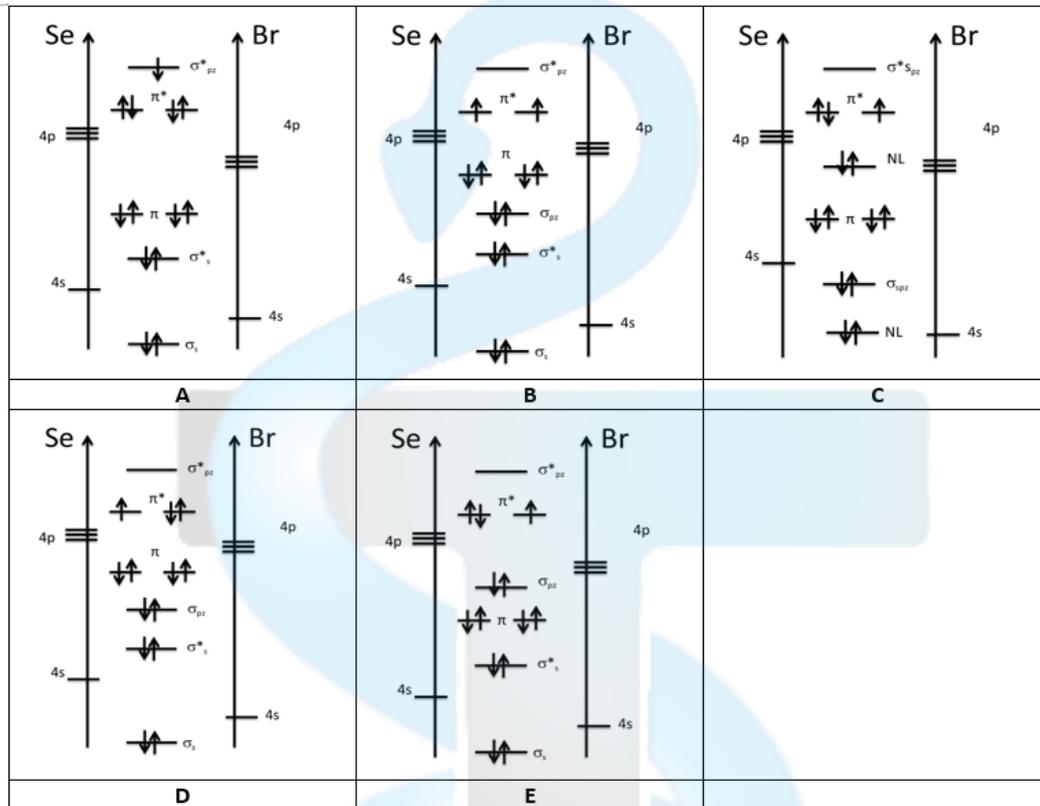
$$E = 2 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[10^{-2}]^1}{[10^{-3}]^2} = 2,12 \text{ V}$$

Donc **D FAUX** et **E VRAI**.

Question 3

Les énergies des orbitales atomiques de valence du sélénium $_{34}\text{Se}$ et du brome $_{35}\text{Br}$ sont :

$4s(\text{Se}) = -19 \text{ eV}$; $4p(\text{Se}) = -12 \text{ eV}$; $4s(\text{Br}) = -24 \text{ eV}$; $4p(\text{Br}) = -12,6 \text{ eV}$. Parmi les diagrammes énergétiques moléculaires A à E suivants, quel est celui correspondant à la molécule de SeBr :



- A. le diagramme A
- B. le diagramme B
- C. le diagramme C
- D. le diagramme D
- E. le diagramme E

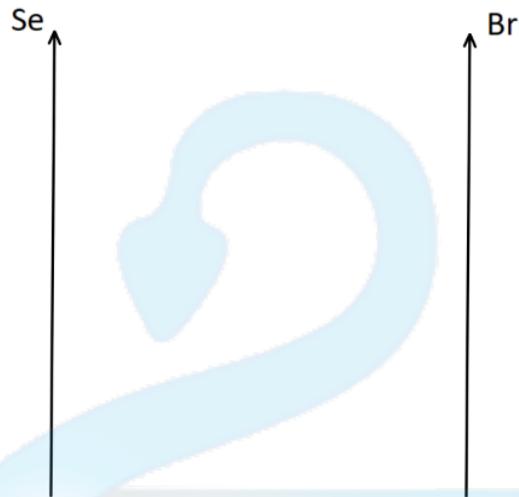
On commence par écrire les configurations électroniques du sélénium et du brome pour trouver leur nombre d'électrons de valence :

Sélénium : $Z = 34 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$

Brome : $Z = 35 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$

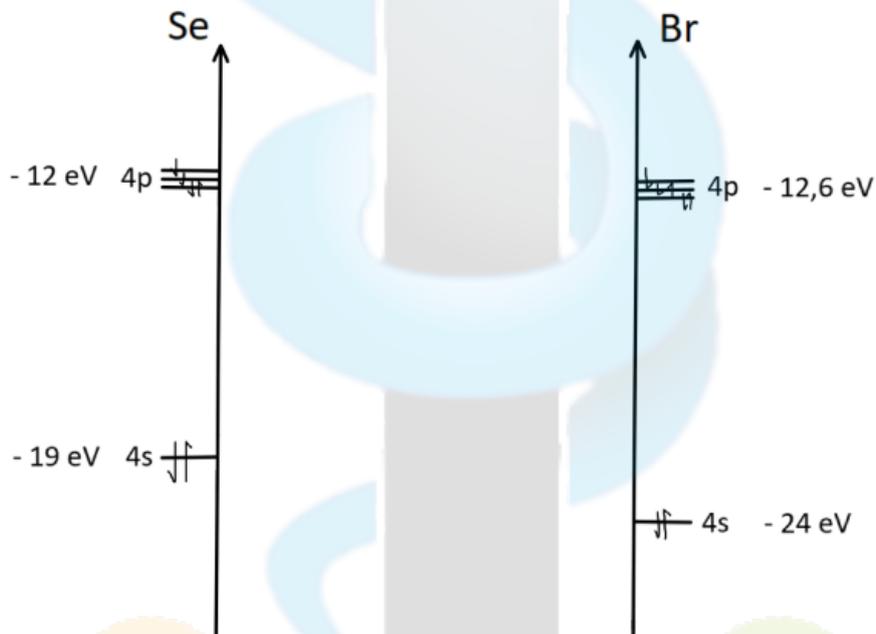
Il y aura donc au total $6 + 7 = 13$ électrons de valence à placer sur le diagramme \rightarrow **B FAUX** (car seulement 12 électrons sont représentés sur le diagramme).

On peut ensuite commencer à tracer les diagrammes. Par convention, l'atome le moins électro-négatif est placé à gauche : ici il s'agit du sélénium :



On regarde ensuite les niveaux d'énergie de chaque sous-orbitale atomique (sélénium en bleu, brome en orange) :

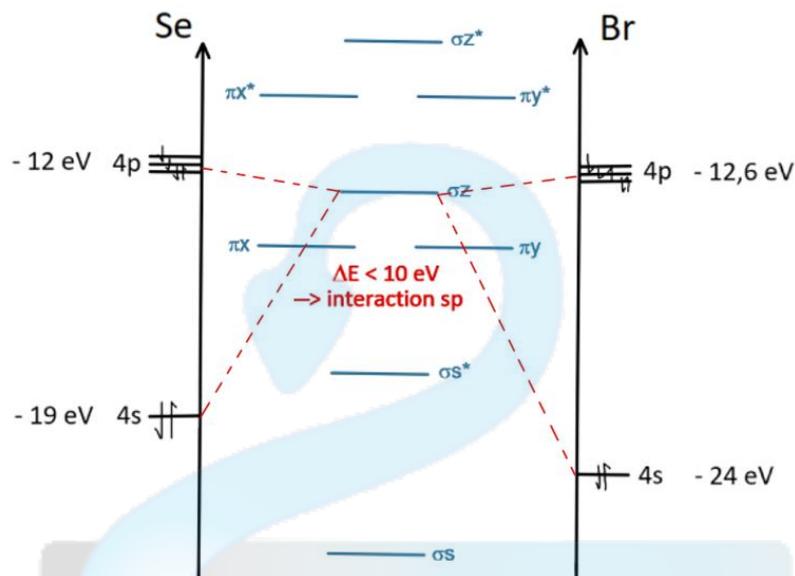
- $4s(\text{Br}) = -24 \text{ eV}$
- $4s(\text{Se}) = -19 \text{ eV}$
- $4p(\text{Br}) = -12,6 \text{ eV}$
- $4p(\text{Se}) = -12 \text{ eV}$



On observe que chaque orbitale atomique a une différence d'énergie inférieure à 10 eV avec au moins une orbitale atomique de l'autre atome. Donc il n'y aura pas d'orbitale atomique non liante → **C FAUX**.

On regarde ensuite s'il y a une interaction sp : une interaction sp se produit lorsque la différence d'énergie entre une orbitale s d'un atome et une orbitale p de l'autre atome est inférieure à 10 eV. Ici, cela est le cas entre la 4s du sélénium et la 4p du brome → il y a donc une interaction sp.

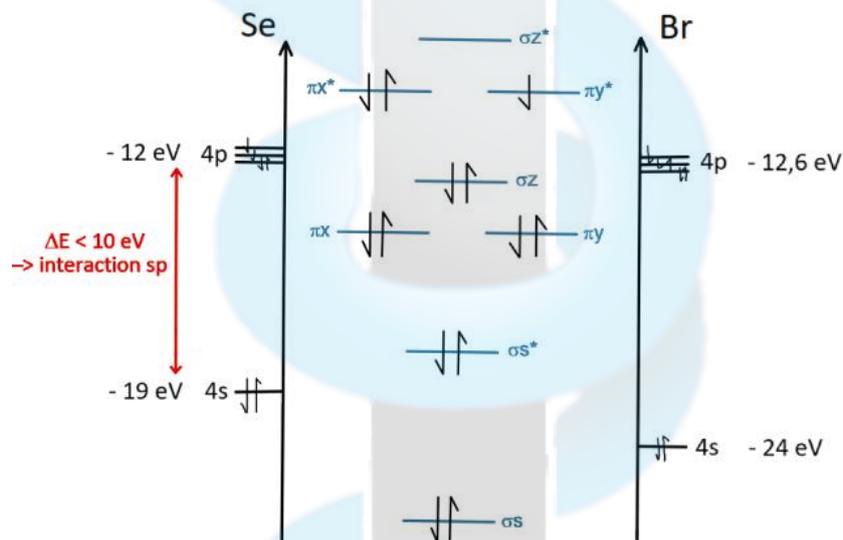
Il y a donc une remontée de l'orbitale liante σ_z au-dessus des orbitales π_x et π_y :



→ **A FAUX** (pas d'orbitale moléculaire σ_z) et **D FAUX** (pas de remontée de l'orbitale σ_z).

Donc **E VRAI**.

On peut enfin faire le remplissage électronique du diagramme, en partant de l'orbitale moléculaire de plus basse énergie :



Question 4

Concernant la molécule SeBr ($_{34}\text{Se}$ et $_{35}\text{Br}$), quelle(s) est(sont) la (les) proposition(s) exacte(s) :

- A. l'ordre (indice) de liaison est égal à 1,5
- B. elle présente une double liaison
- C. son ionisation entraîne une augmentation de l'ordre (indice) de liaison
- D. son ionisation nécessite plus de 12 eV
- E. l'ion SeBr^- possède une liaison plus longue que SeBr

A VRAI. $OL = (nb\ e^-_{OM\ liantes} - nb\ e^-_{OM\ anti-liantes}) / 2 = (8 - 5) / 2 = 3/2 = 1,5$.

B FAUX car son ordre de liaison est de 1,5 et non de 2.

C VRAI car l'électron retiré serait celui de plus haute énergie, qui se trouve sur une orbitale moléculaire antiliante (π_x^* ou π_y^*).

On aurait donc : $OL = (8 - 4) / 2 = 4/2 = 2$.

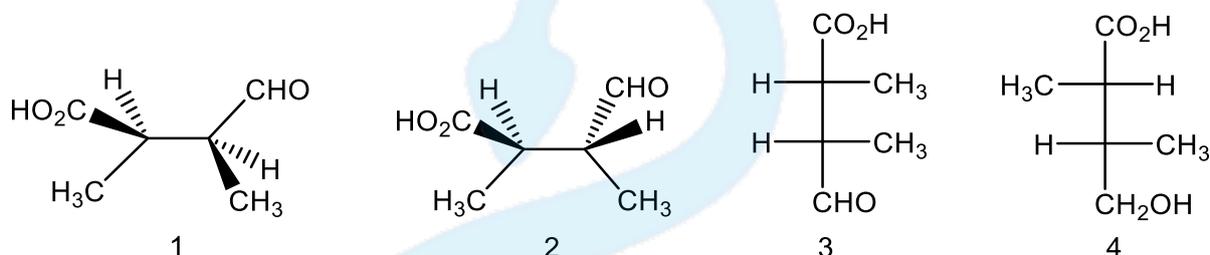
D FAUX L'ionisation de cette molécule arracherait un électron non liant. Dans cette condition, l'ionisation nécessitera une énergie moins importante que pour ioniser un atome isolé. Ainsi, l'ionisation de la molécule SeBr nécessitera moins de 12 eV.

E VRAI En effet l'ion $SeBr^-$ a un électron en plus par rapport à la molécule SeBr. Donc l'ordre de liaison de l'ion $SeBr^-$ serait $(8 - 6) / 2 = 2/2 = 1$. Or, plus l'ordre de liaison augmente et plus la longueur de la liaison diminue ; à contrario, plus l'ordre de liaison est faible et plus la liaison est longue. Donc l'ion $SeBr^-$ possède une liaison plus longue que la molécule SeBr.

Chimie Organique

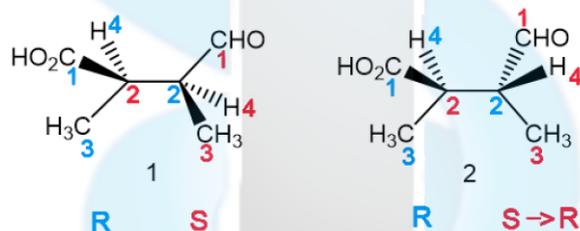
Question 12

Cette question est relative aux structures 1 à 4 suivantes, quelle(s) est(sont) la (les) proposition(s) exacte(s) :



- A. les structures 1 et 2 sont énantiomères
- B. la structure 2 est l'acide (2R,3R)-2,3-diméthyl-4-oxobutanoïque
- C. les structures 2 et 3 sont des représentations du même stéréoisomère
- D. la structure 3 est de configuration méso
- E. les structures 3 et 4 sont isomères de constitution

A FAUX Ce sont des diastéréoisomères. En effet, la molécule 1 est RS et la molécule 2 est RR :



B VRAI

Le groupement prioritaire de cette molécule est le CO_2H → c'est un **acide** avec comme suffixe **-oïque**.

Ensuite on cherche le squelette carboné le plus long et passant par le plus de fonctions possibles (en comprenant la fonction prioritaire) : ici, le squelette carboné le plus long a 4 carbones → préfixe **butan-**.

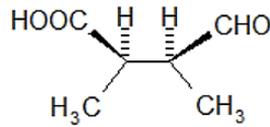
Enfin, on numérote la chaîne carbonée et on attribue les positions de plus petit numéro possible aux groupements caractéristiques restants :

- Un méthyl en **position 2** et un méthyl en **position 3** → préfixe **diméthyl-**
- Un carbonyle en **position 4** → préfixe **oxo-**

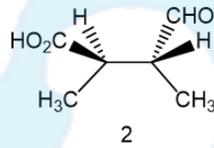
Enfin, on s'intéresse à la stéréochimie. Ici, la molécule est **2R 3R** (déterminé dans la correction de l'item A).

Donc, en définitive, la molécule 2 s'appelle effectivement acide (2R,3R)-2,3-diméthyl-4-oxobutanoïque.

C FAUX Voici ci-dessous la molécule 3 une fois passée en Cram :



Et voici la molécule 2 :



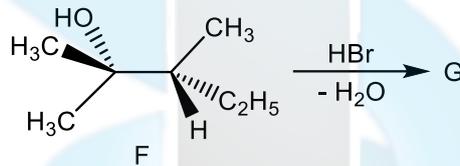
Nous pouvons voir qu'il s'agit de deux diastéréoisomères, et non du même stéréoisomères.

D FAUX Un composé méso est une molécule dont les deux carbones asymétriques portent les mêmes groupements (de sorte à avoir un axe de symétrie dans la molécule), ce qui n'est pas le cas ici !

E FAUX Ces deux composés n'ont pas la même formule brute : $C_6H_{10}O_3$ pour la molécule 3 et $C_6H_{12}O_3$ pour la molécule 4.

Question 13

Concernant la réaction suivante, quelle(s) est (sont) la (les) proposition(s) exacte(s) :



- A. F est le (R)-3,4-diméthylpentan-4-ol
- B. la réaction conduisant à G à partir de F est une réaction de substitution nucléophile
- C. la réaction conduisant à G à partir de F passe par la formation d'un carbanion
- D. G est achiral
- E. G est le (R)-2-bromo-2,3-diméthylpentane

Voici la réaction complète :



A FAUX F est le (R)-2,3-diméthylpentan-2-ol. Attention en nomenclature on cherche toujours à prendre les numéros les plus petits pour les groupements caractéristiques (avec le numéro du carbone porteur de la fonction prioritaire qui est le plus petit possible).

B VRAI Ici il s'agit d'une $SN1$ car le composé de départ F est un alcool secondaire.

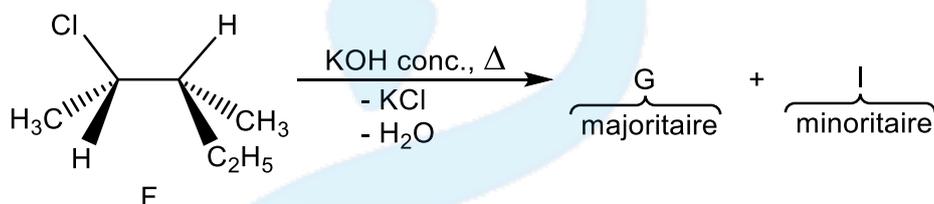
C FAUX Cette réaction passe par la formation d'un carbo**cation**.

D FAUX G est chiral car le carbone asymétrique du composé de départ est conservé.

E VRAI

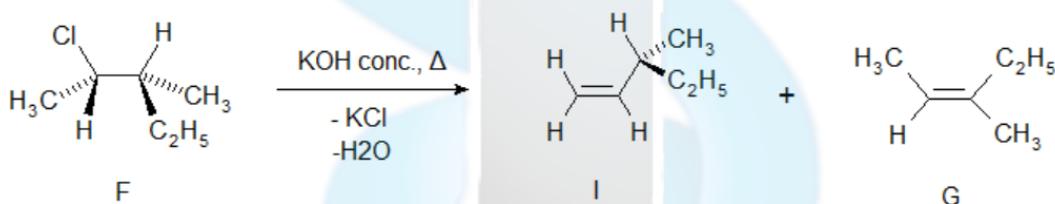
Question 14

Concernant la réaction suivante, quelle(s) est (sont) la (les) proposition(s) exacte(s) :



- A. F est le (2S,3R)-2-chloro-3-méthylpentane
- B. G possède une double liaison de configuration Z
- C. I possède une double liaison carbone-carbone stéréogène
- D. cette réaction passe par un mécanisme E1
- E. I est le (R)-3-méthylpent-1-ène

Voici la réaction complète :



A VRAI

B VRAI Car l'élimination de l'atome de chlore et de l'hydrogène se font en anti.

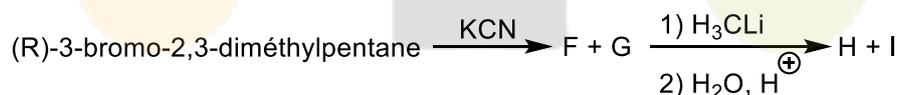
C FAUX

D FAUX Le dérivé halogéné de départ est secondaire et non stabilisé par mésomérie, donc la réaction passe par un mécanisme SN2 concerté.

E VRAI

Question 15

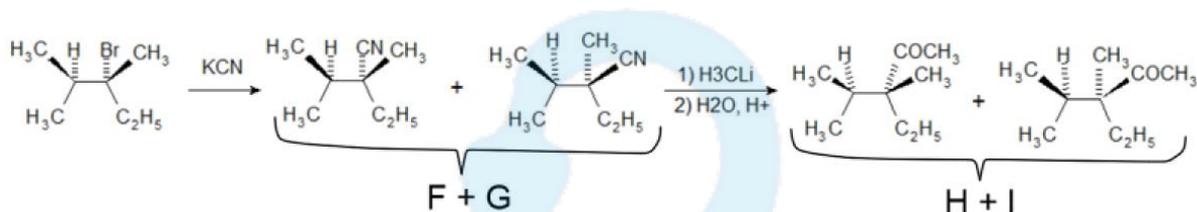
Concernant les réactions suivantes, quelle(s) est (sont) la (les) proposition(s) exacte(s) :



- A. la réaction conduisant à F + G à partir du (R)-3-bromo-2,3-diméthylpentane passe par un mécanisme SN2
- B. le mélange F + G est un mélange racémique

- C. l'un des composés du mélange F + G est le (R)-2-éthyl-2,3-diméthylbutanenitrile
 D. le mélange H + I possède un pouvoir rotatoire nul ($\alpha = 0$)
 E. l'un des composés du mélange H + I est la (R)-3-éthyl-2,3-diméthylpentan-4-one

Voici la réaction complète :



A FAUX Cette réaction passe par un mécanisme SN1 car le dérivé halogéné de départ est tertiaire.

B VRAI car les composés F et G obtenus sont énantiomères.

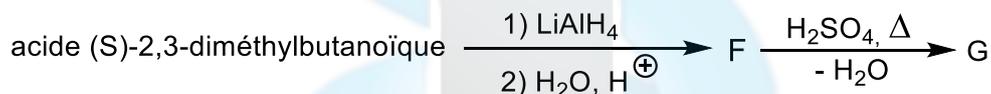
C VRAI

D VRAI Il s'agit également d'un mélange racémique.

E FAUX il s'agit des 3 éthyl-3,4-diméthylpentan-2-one (R et S).

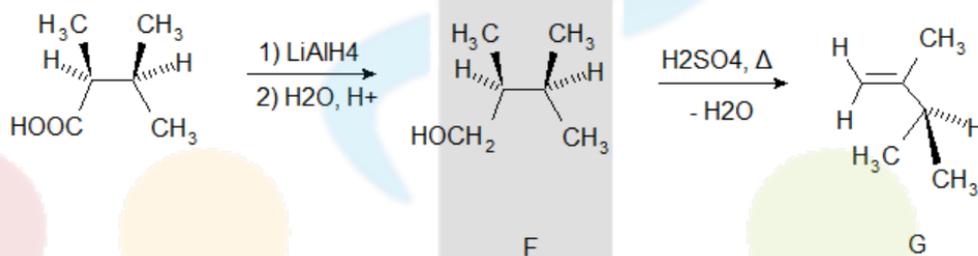
Question 16

Concernant les réactions suivantes, quelle(s) est (sont) la (les) proposition(s) exacte(s) :



- A. F est le 2,3-diméthylbutan-2-ol
 B. F possède deux carbones asymétriques
 C. F est un alcool primaire
 D. G possède une double liaison de configuration E
 E. G est le 2,3-diméthylbut-1-ène

Voici la réaction complète :



A FAUX F est le (S)-2,3-diméthylbutan-1-ol.

B FAUX Il en possède un seul, il s'agit du carbone en position 2.

C VRAI

D FAUX La double liaison de G n'est pas stéréogène (car issue de la déshydratation d'un alcool primaire).

E VRAI

