

Université Claude Bernard  Lyon 1



Tutorat Lyon Est

Année Universitaire 2021 – 2022

Unité d'Enseignement Spécialité Pharmacie

Annale PASS 2020-2021 : Bases Chimiques du Médicament

Correction détaillée

Axel BACCONNIER
Mohammed EL OUALI

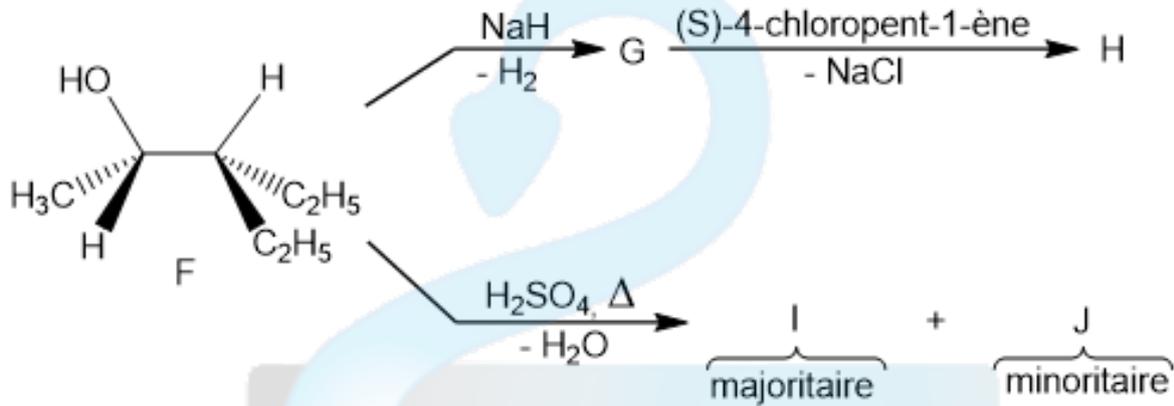
Correction rapide

<u>Questions</u>	<u>Réponses</u>
1	AE
2	C
3	ABD
4	BC
5	BCE
6	ABCE
7	ACE
8	ABC
9	B
10	BCD
11	AD

Correction détaillée

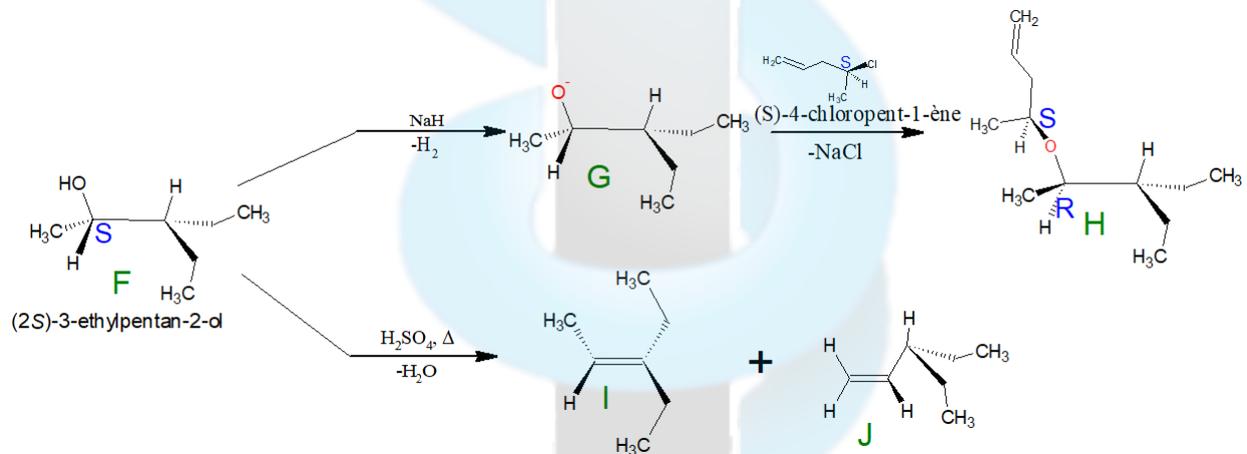
Question 1

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



- A. F est le (S)-3-éthylpentan-2-ol.
- B. G est un énolate.
- C. H possède deux carbones asymétriques de même configuration absolue.
- D. I possède une double liaison de configuration Z.
- E. I et J sont achiraux.

Réaction complète :



A VRAI Cf correction détaillé.

B FAUX G est un alcoolate.

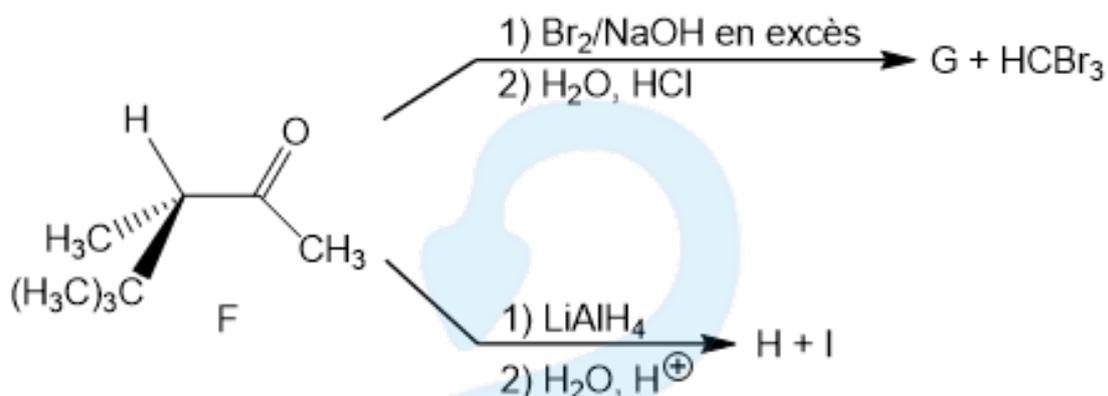
C FAUX On fait une S_N2 , il y a donc inversion de Walden. Le C^* devient donc R. Le composé est RS.

D FAUX I possède deux groupement C_2H_5 du même côté de la liaisons C-C. L'alcène n'est pas stéréogène.

E VRAI En effet, ils n'ont pas de centre stéréogène. Ils sont donc tout deux achiraux.

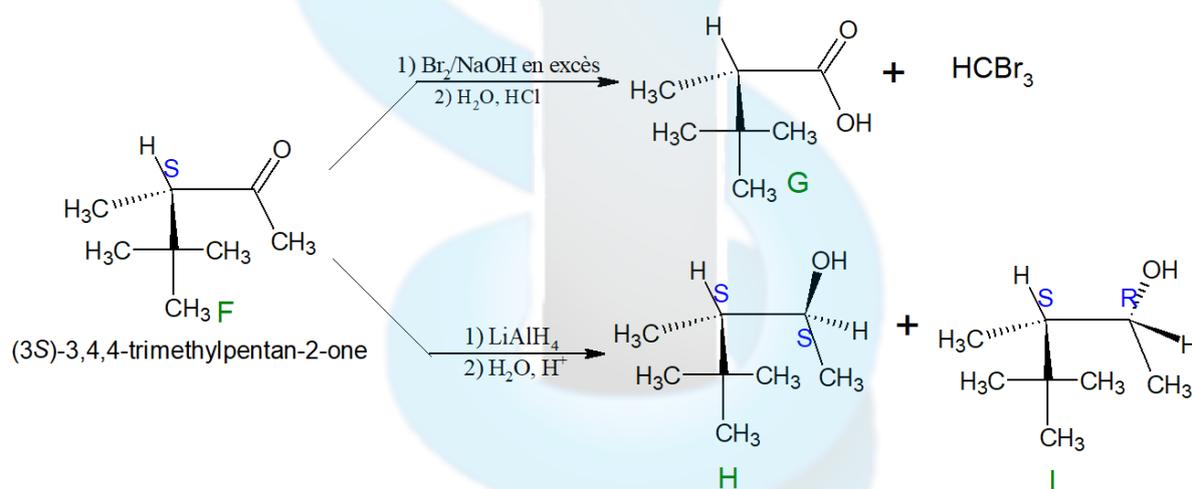
Question 2

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



- A. F est la (S)-2,2,3-triméthylpentan-4-one.
- B. G est une cétone bromée.
- C. H et I sont des alcools secondaires.
- D. H et I sont énantiomères.
- E. Le mélange H + I possède un pouvoir rotatoire nul ($\alpha = 0$)

Réaction complète :



A FAUX Cf réaction complète. C'est le (3S)-3,4,4-triméthylpentan-2-one.

B FAUX C'est un acide carboxylique.

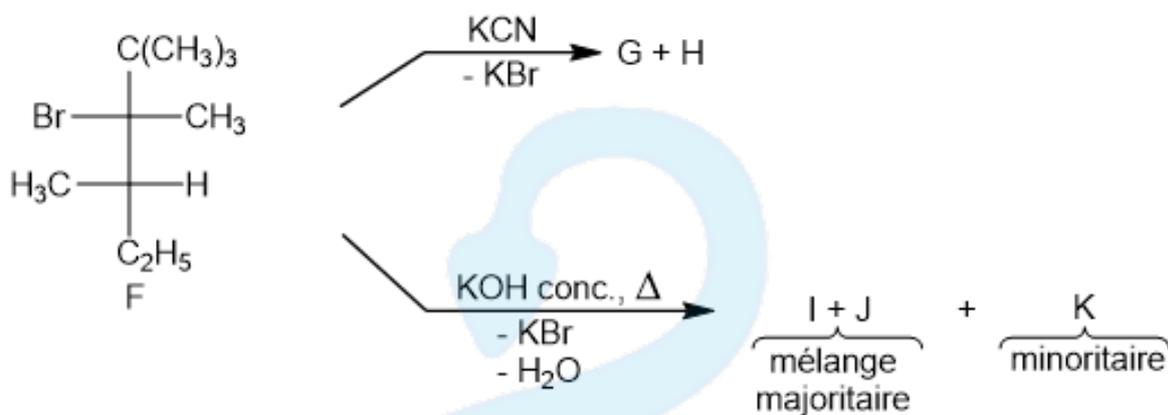
C VRAI Le carbone portant la fonction est OH est lié à deux autres carbones. Ce sont tous deux des alcools secondaires.

D FAUX H et I sont SS et SR. Ils n'ont pas l'intégralité de leur carbones asymétriques opposé. Ce sont donc des diastéréoisomères.

E FAUX Ce ne sont pas des énantiomères (Cf item D). Ils sont donc chiraux. Leur pouvoir rotatoire n'est donc pas nul.

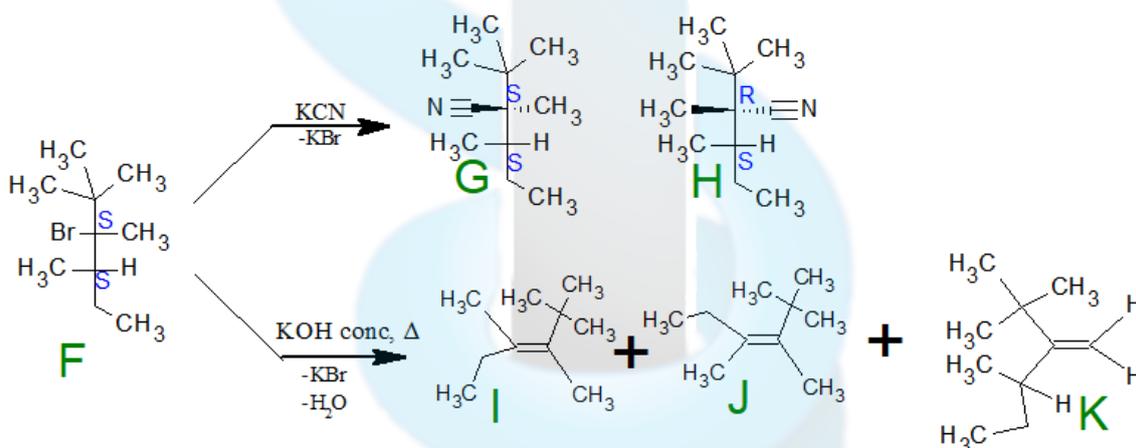
Question 3

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



- A. F est le (3S,4S)-3-bromo-2,2,3,4-tétraméthylhexane.
- B. G et H sont diastéréoisomères.
- C. La réaction conduisant à G + H passe par un mécanisme SN2.
- D. J et K sont des isomères de constitution.
- E. K est achiral.

Réaction complète :



A VRAI F est bien le (3S,4S)-3-bromo-2,2,3,4-tétraméthylhexane.

B VRAI Il y a uniquement la configuration d'un carbone asymétrique qui diffère entre les deux molécules. Ce sont bien des diastéréoisomères.

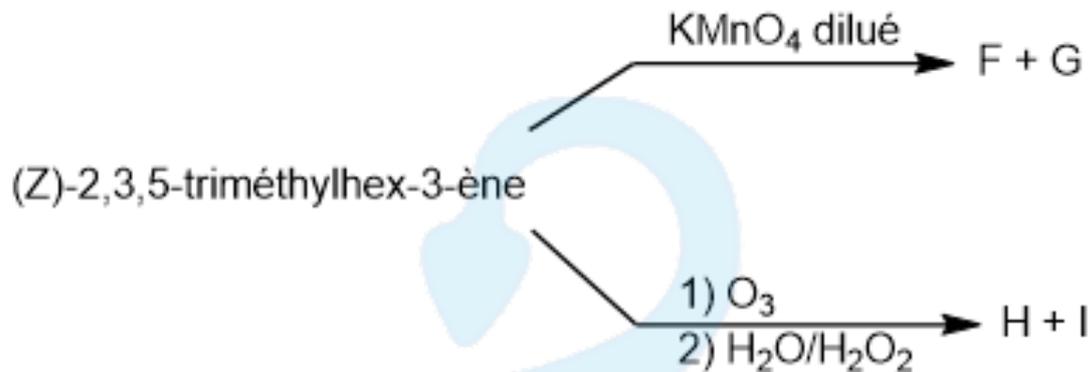
C FAUX L'halogène de départ est tertiaire. Le mécanisme emprunté est une SN1.

D VRAI J et K ont la même formule brute mais des formules développées et semi-développées différentes. Ce sont donc des isomères de constitution.

E FAUX K possède un carbone asymétrique (C*). Il est donc chiral.

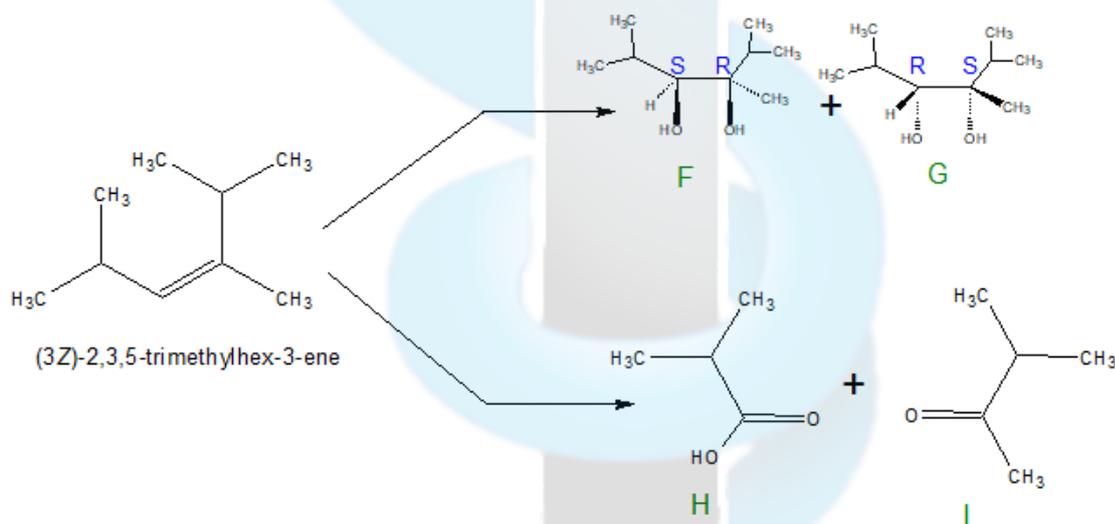
Question 4

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



- A. F et G sont isomères de constitution.
- B. F et G ont une formule brute identique.
- C. Le mélange F + G possède un pouvoir rotatoire nul ($\alpha = 0$).
- D. H et I sont isomères de constitution.
- E. H et I ont une formule brute identique.

Réaction complète :



A FAUX Leur formule développées et semi-développées sont identiques. Ce sont des énantiomères. La configuration de tous leurs carbones asymétriques sont différentes.

B VRAI Ce sont des énantiomères. Donc même formule brute.

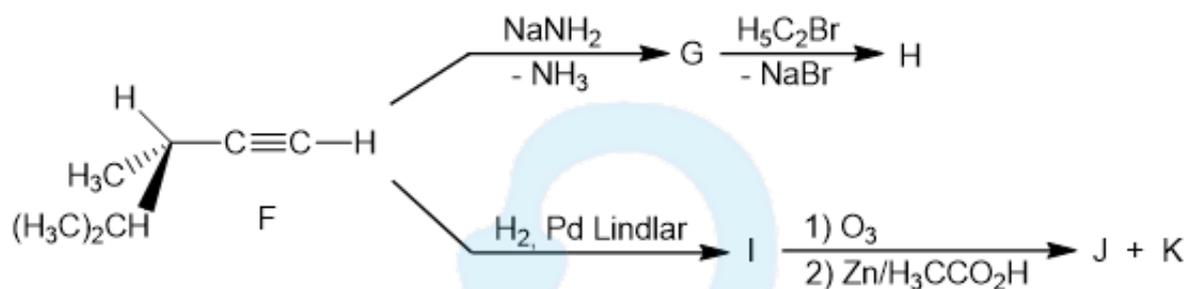
C VRAI Ce sont des énantiomères. Un mélange racémique d'énantiomère ne dévie pas la lumière. Le mélange F + G possède donc un pouvoir rotatoire nul.

D FAUX Leurs formules brute sont différentes. Ce ne sont pas des isomères de constitution.

E FAUX Cf item D.

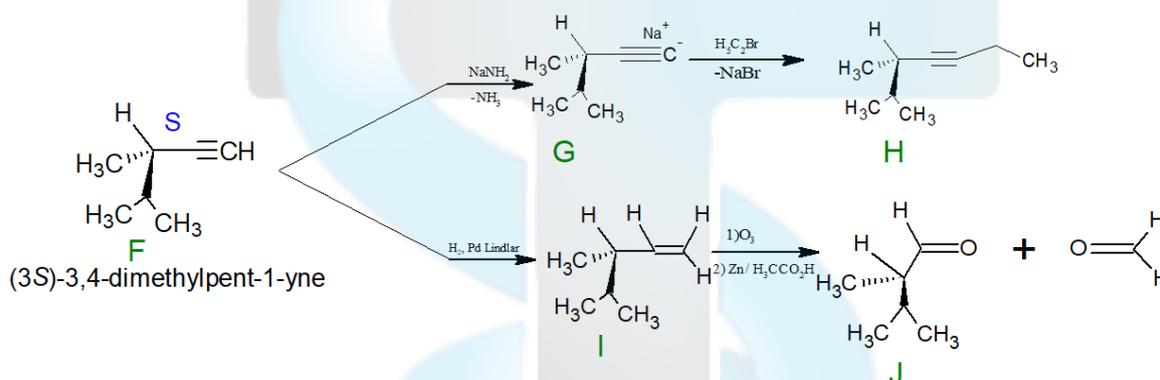
Question 5

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



- A. F est le (R)-3,4-diméthylpent-1-yne.
- B. La réaction conduisant à G est une réaction acide-base.
- C. H est un alcyne disubstitué.
- D. I possède une double liaison carbone-carbone de configuration Z.
- E. J et K sont des aldéhydes.

Réaction complète :



A FAUX C'est le (S)-3,4-diméthylpent-1-yne.

B VRAI La formation de carbanions alcynyles est une réaction acide-base.

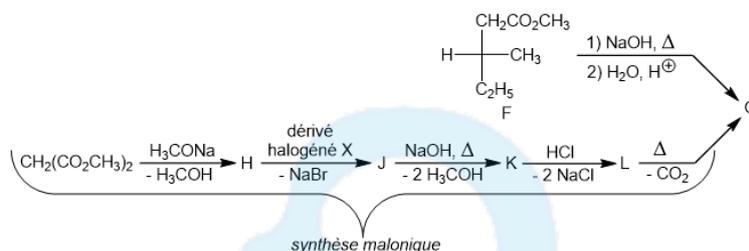
C VRAI Cf réaction complète.

D FAUX La double liaison C-C n'est pas stéréogène due à la présence de deux H du même côté. En revanche, cette réaction mène bien à la formation d'alcènes Z. Attention à vérifier si la liaison est bien stéréogène.

E VRAI Cf réaction complète. J et K sont bien tout deux des aldéhydes.

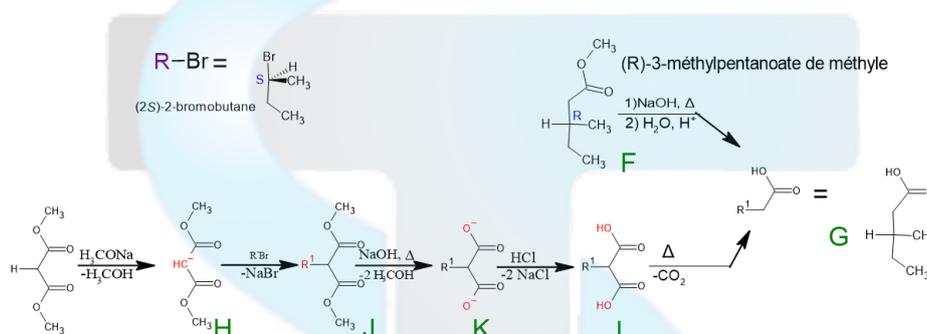
Question 6

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



- A. F est le (R)-3-méthylpentanoate de méthyle.
- B. La réaction conduisant à H est une réaction acide-base.
- C. Le dérivé halogéné X est le (S)-2-bromobutane.
- D. La réaction conduisant à K à partir de J est une réaction de déshydratation.
- E. La réaction conduisant à G à partir de L est une réaction de décarboxylation.

Réaction complète :



A VRAI F est bien le (R)-3-méthylpentanoate de méthyle.

B VRAI La 1^e étape est la formation d'un carbanion par réaction **acide-base** entre RO⁻ et H.

C VRAI On peut le déduire du radical R1 obtenu à la fin de la réaction. Ce radical étant le butane, une fois lié en position 2 un C* se créer. En observant la molécule F, on se rend compte que ce carbone est de configuration R. Or l'étape permettant de fixer le radical R1 à J est une SN2 (Halogénure secondaire), il y a donc une inversion de Walden. Le carbone asymétrique final étant de configuration R, alors le C* initiale était de configuration S. Le dérivé halogéné est bien le (S)-2-bromobutane.

D FAUX C'est une étape de saponification.

E VRAI En effet, le chauffage permet de réaliser une décarboxylation.

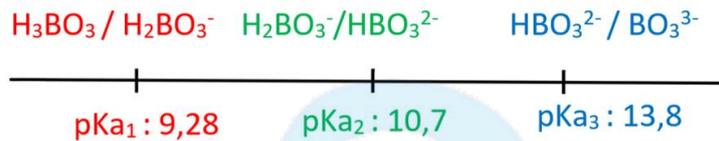
Question 7

Cette question concerne les réactions chimiques en solution aqueuse diluée. On place en solution du H₃BO₃ (pKa₁ = 9,28 ; pKa₂ = 10,7 ; pKa₃ = 13,8).

Parmi les propositions suivantes, quelle(s) est(sont) la(les) proposition(s) exacte(s) ?

- A. À pH = 8, la forme prépondérante est H₃BO₃.
- B. Le pKa₁ correspond au couple H₂BO₃⁻/HBO₃²⁻.
- C. À pH = 12, la forme prépondérante est HBO₃²⁻.
- D. À pH = 6, la forme prépondérante est H₂BO₃⁻.
- E. Le pKa₂ correspond au couple H₂BO₃⁻/HBO₃²⁻.

Pour ce genre d'exercice, il faut commencer par tracer une droite sur laquelle il est possible de représenter les différents pKa ainsi que les couples à chaque pKa.



Une fois cela, l'exemple est plus simple et surtout on évite les erreurs possibles. (Pour être sûr que vous ne vous êtes pas trompés, dites-vous que plus vous êtes proche d'un pH basique moins notre solution aura d'hydrogène, en effet, un acide est une entité qui donne un H⁺ et une base qui prend un H⁺).

A VRAI On voit bien qu'à pH = 8, la forme prépondérante est H₃BO₃, en effet c'est celle qu'est « la plus acide » avec les 3 hydrogènes de la solution de base.

B FAUX Avec la droite au-dessus on voit bien que cela est faux et que le pKa1 correspond au couple H₃BO₃ / H₂BO₃⁻.

C VRAI Voir au-dessus.

D FAUX A pH = 6, la forme prépondérante est H₃BO₃. Lorsqu'on regarde notre droite de prédominance au-dessus on voit bien qu'à pH = 6 c'est bien H₃BO₃.

E VRAI Voir au-dessus.

Question 8

Cette question concerne les réactions chimiques en solution aqueuse diluée. Dans une fiole jaugée de 1 L, on place en solution 10⁻² mole de Sn²⁺ et 10⁻² mole de OH⁻ et on complète à 1 L avec de l'eau pure. On donne pKs Sn(OH)₂ = 28. Parmi les propositions suivantes, quelle(s) est(sont) la(les) proposition(s) exacte(s) ?

- A. À l'équilibre, la forme précipitée est majoritaire.
- B. La solubilité s est proportionnelle à Ks.
- C. Le produit ionique est égal à 10⁻⁶ M.
- D. Le produit ionique est égal à 4.10⁻⁶ M.
- E. Le pH de la solution est acide.

A VRAI Pour répondre à cet item il faut d'abord calculer le produit ionique n.

$$n = [\text{OH}^-]^1 \times [\text{Sn}^{2+}]^2$$

$$n = (10^{-2}) \times (10^{-2})^2$$

$$n = 10^{-6}$$

$$\text{Le } pK_s = 28 \text{ donc le } K_s = 10^{-28}$$

Ici nous avons donc n > Ks. Cela veut dire qu'il y'a précipitation et donc que la forme précipitée est la forme majoritaire.

B VRAI Plus le Ks est élevé (ou pKs petit), plus le sel est soluble donc moins on aura de précipité.

C VRAI

$$n = [\text{OH}^-]^1 \times [\text{Sn}^{2+}]^2$$

$$n = (10^{-2}) \times (10^{-2})^2$$

$$n = 10^{-6}$$

D FAUX Voir au-dessus

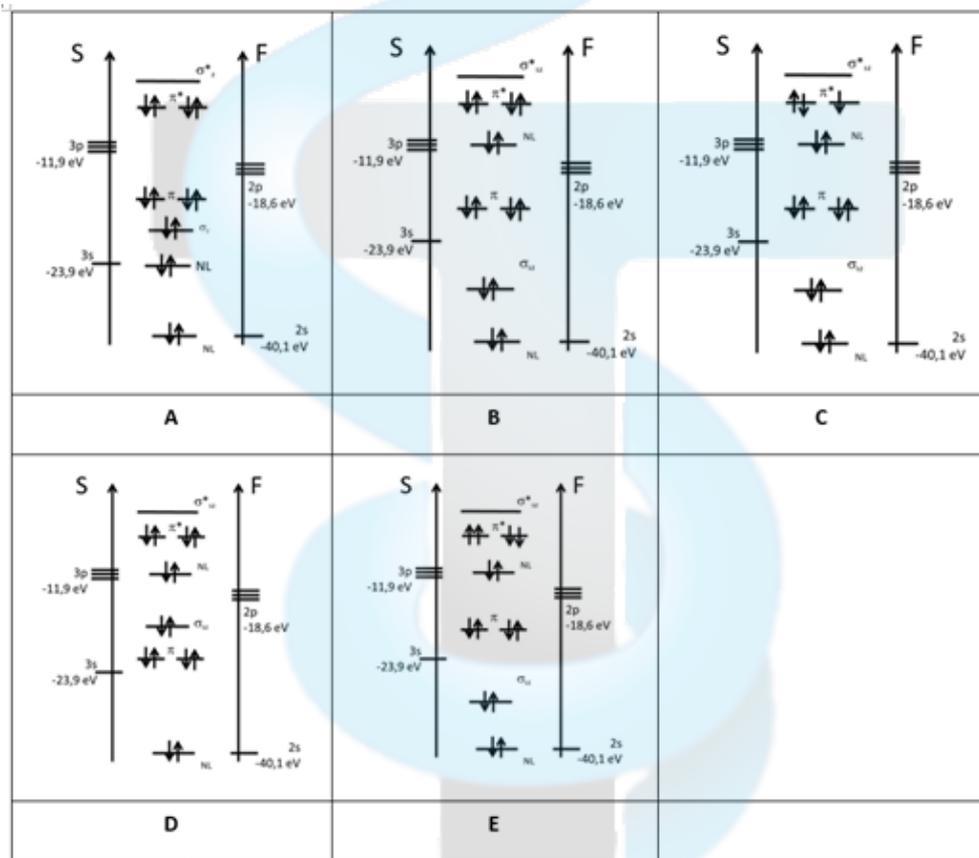
E FAUX On est en présence d'une base forte (OH^-), le pH est donc basique.

Énoncé commun aux questions 9, 10 et 11 :

Les énergies des orbitales atomiques de valence du fluor 9F et du soufre 16S sont :

$$2s(\text{F}) = -40,1 \text{ eV} ; 2p(\text{F}) = -18,6 \text{ eV} ; 3s(\text{S}) = -23,9 \text{ eV} ; 3p(\text{S}) = -11,9 \text{ eV}.$$

On donne les diagrammes énergétiques suivants :



Question 9

Concernant les diagrammes énergétiques donnés, parmi les propositions suivantes, quelle est la proposition exacte ?

- Le diagramme de l'ion FS^- correspond au diagramme A.
- Le diagramme de l'ion FS^- correspond au diagramme B.
- Le diagramme de l'ion FS^- correspond au diagramme C.
- Le diagramme de l'ion FS^- correspond au diagramme D.
- Le diagramme de l'ion FS^- correspond au diagramme E.

On commence par trouver le nombre d'électrons de chaque atome puis on verra pour la molécule.

Pour le fluor $Z = 9$:

$1s^2 2s^2 2p^5$, donc :

$2s^2 2p^5 = 7$ électrons

Pour le Soufre $Z = 16$:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, donc :

$3s^2 3p^4 = 6$ électrons

Ce qui fait 13 électrons en tout, mais il ne faut pas oublier le -, qui correspond à un électron en plus et donc 14 électrons.

C FAUX

E FAUX. Car elle ne respecte pas le principe de Pauli (2 électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques. En effet une case quantique ne peut contenir qu'un ou deux électrons si ceux-ci sont de spins opposés. La case quantique peut, bien évidemment, être vide aussi).

A FAUX. Car la 3s à une différence d'électronégativité < 10 ev avec la 2p, donc elle ne peut pas être NL. De plus ce n'est pas une interaction sp mais un recouvrement spz.

D FAUX. Car les électrons sur σ ont une énergie plus basse que ceux sur n , de plus, De plus ce n'est pas une interaction sp mais un recouvrement spz. Donc **B VRAI**

Question 10

Concernant l'ion FS^- , parmi les propositions suivantes, quelle(s) est(sont) la(les) proposition(s) exacte(s) ?

- A. Son ordre de liaison est égal à 2.
- B. Il est diamagnétique.
- C. Sa structure de Lewis la plus probable présente une simple liaison.
- D. Sa structure VSEPR est de type AXE_3 .
- E. La charge formelle de S pour la structure de Lewis la plus probable est en adéquation avec son électronégativité.

A FAUX

$$OL = \frac{nb e^- OM \text{ liantes} - nb e^- OM \text{ anti liantes}}{2}$$

$$OL = \frac{6 - 4}{2} = \frac{2}{2} = 1$$

B VRAI En effet on a un nombre pair d'électrons donc diamagnétique.

C VRAI Selon Lewis le modèle le plus probable comporte une simple liaison entre le soufre et le fluor, car pour être stable le soufre fait 2 liaisons donc une avec le fluor et une se compense grâce à l'électron de l'ion. Le fluor quant à lui fait une seule liaison pour être stable.



D VRAI La notation est la suivante : AX_nE_m (avec n : nombre d'atomes liés à l'atome central et m : nombre de doublets libres portés par l'atome central).

Ici l'atome central c'est le moins électronégatif, soit le soufre. Il fait une liaison avec le Fluor et a donc 3 doublets libres puisque grâce à l'électron en plus il est stable sans autre liaison. Voir la molécule au-dessus.

E FAUX

$$q = v - e - d$$

v : nombre d'électrons de valence de l'atome isolé ;

e : nombre d'électrons de l'atome participant aux liaisons selon Lewis ;

d : nombre d'électrons dans les doublets non liants (libres).

$$q = 6 - 2 - 4 = 0.$$

L'électronégativité d'un atome caractérise sa capacité à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre atome, or ici la charge formelle = 0 donc ce n'est pas en adéquation avec l'électronégativité.

Question 11

Concernant l'ion FS^- , parmi les propositions suivantes, quelle(s) est(sont) la(les) proposition(s) exacte(s) ?

- A. Son ionisation entraîne un raccourcissement de la liaison.
- B. Si on ajoute un électron sur FS^- la liaison est plus stable.
- C. Si on ajoute un électron sur FS^- l'ordre de liaison augmente.
- D. Son ionisation entraîne un gain de stabilité de la liaison.
- E. Son ionisation nécessite entre 18,6 eV et 11,9 eV.

A VRAI C'est une notion de cours, en effet, le moment dipolaire influence la longueur de la liaison : elle se raccourcit en cas de molécule polaire et donc de forte énergie de liaison.

B FAUX La molécule FS^- est stable, si on lui ajoute un électron on lui fera perdre sa stabilité, donc elle deviendra moins stable.

C FAUX

$$OL = \frac{nb e^- OM \text{ liantes} - nb e^- OM \text{ anti liantes}}{2}$$

$$OL = \frac{6 - 5}{2} = \frac{1}{2} = 0,5$$

Si on ajoute un électron il se mettra sur OM anti liantes car c'est celle qu'est libre, et donc l'ordre de liaison diminue.

D VRAI L'ionisation de la molécule la rend plus stable. C'est ce qu'on a bien vu plus haut.

E FAUX Sur le diagramme du dessus (voir l'exo 3) on voit que l'électron n'est pas forcément dans cette fourchette d'énergie, donc l'item est bien faux.