

ANNALES 2016-2017
CORRECTION DETAILLEE – UE8PC
Proposée par les tuteurs UE8PC 2017-2018

1. Réponse juste : D

1. FAUX : car Y a une fonction acide carboxylique
2. FAUX : si X est métabolisée en Y alors X est la prodrogue
3. VRAI
4. VRAI : ils ont 2 noyaux aromatiques chacun

2. Réponse juste : C

1. FAUX : O=4
2. VRAI
3. VRAI
4. VRAI : car d'après la règle de Lipinski si le PM < 500 g/mol et mLogP < 4, NH+OH < 5 et O+N < 10 alors la molécule a une chance de 9/10 d'être biodisponible.

3. Réponse juste : E

- A. FAUX : de manière fortuite
- B. VRAI
- C. FAUX : ils ont été découverts de manière rationnelle en comprenant le mécanisme du virus
- D. FAUX : il désigne une découverte faite de manière fortuite

4. Réponses justes : B+C

- A. VRAI
- B. FAUX : elle peut être d'origine naturelle
- C. VRAI
- D. FAUX : de nos jours, elle est produite grâce à la stratégie de l'ADN recombinant, qui sont des cellules génétiquement modifiées.

5. Réponses justes : A+B+C

- A. VRAI
- B. VRAI : exemple de l'érythroipoéitine, hormone de nature glycoprotéique.
- C. VRAI
- D. FAUX : sa conception est basée sur un modèle végétal

6. Réponses justes : B+D

- A. FAUX : Il faut en moyenne 6 étapes pour fabriquer une substance active par synthèse totale.
- B. VRAI
- C. FAUX : Le fondaparinux est obtenu par synthèse totale.
- D. VRAI

7. Réponse juste : C

- A. VRAI
- B. VRAI
- C. FAUX : Le chiral switch correspond au développement d'un seul énantiomère du mélange racémique. La substance doit donc être chirale.
- D. VRAI

8. Réponse juste : B

- A. VRAI
- B. FAUX : Les agents de contraste n'ont pas de cible définie moléculairement.
- C. VRAI
- D. VRAI

9. Réponse juste : B

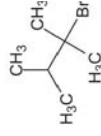
1. VRAI
2. FAUX : La naloxone a subi une extension par pharmacomodulation de la morphine.
3. VRAI
4. VRAI

10. Réponse juste : E

1. FAUX : En appliquant la règle de Lipinski à la molécule Z :
 $PM = 581,57 \text{ g/mol} > 500$; $mLogP = -6,4 < 4,5$; $NH + OH = 12 > 5$; $N + O = 19 > 10$
Trois conditions sont remplies, on peut donc prévoir une mauvaise absorption digestive avec une probabilité de 9 chances sur 10.
2. FAUX : Si le logP < 1, la substance est hydrophile.
3. FAUX : Cela correspond à un pKa d'une substance basique.
4. VRAI

11. Réponse juste : A+C

- A. VRAI : La bromation radicalaire conduit au composé suivant (le brome se greffe sur le carbone le plus substitué)
- B. FAUX : Une addition est impossible sur un alcane
- C. VRAI : Le brome remplace un hydrogène : c'est une substitution.
- D. FAUX : Le composé ne possède pas de carbone asymétrique.



12. Réponse juste : B

- A. FAUX : L'addition thermique porte l'halogène sur le carbone le plus substitué et conduit au 2-bromo-2-méthylbutane.
- B. VRAI : Addition thermique = addition Markovnikov → halogène sur carbone le plus substitué.
- C. FAUX : Il ne peut pas y avoir de stéréosélectivité Z/E car le carbone 2 possède deux substituants identiques.
- D. FAUX : Le composé ne possède pas de carbone asymétrique.

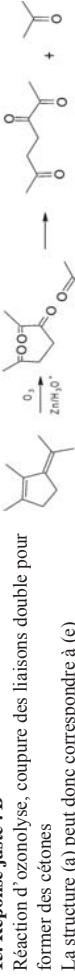
13. Réponse juste : A (1+3+4)

1. VRAI : Réaction Diels-Alder : Diène et diénophile en présence de chaleur donnent un composé cyclique
2. FAUX : Le composé 1 est un diène, on le reconnaît car il possède deux doubles liaisons conjuguées
3. VRAI : Le composé 2 est un diénophile, on le reconnaît car il possède une double liaison
4. VRAI : Configuration Z car les deux substituants les plus lourds sont du même côté (configuration E s'ils sont de côté opposés)

14. Réponse juste : C (2+3)

1. VRAI : Pour éliminer un alcool, il faut être en milieu acide (H+). KOH est une base
2. VRAI : PCI5, SOCI2, COCl2 permettent de faire une substitution de l'alcool.
3. VRAI : Réaction de Williamson : synthèse d'éther à partir d'un alcool. Réaction en 2 temps : activation de l'alcool en alcoolate par une base (NaNH2) puis attaque de l'alcoolate sur une halogénure d'alkyle (CH3Br)
4. FAUX : La synthèse d'ester à partir d'un alcool nécessite un chlorure d'acide

15. Réponse juste : B



Réaction d'ozonolyse, coupure des liaisons double pour former des cétones

La structure (a) peut donc correspondre à (e)

16. Réponse juste : B (1+3)

1. VRAI : L'acide carboxylique peut être obtenu directement par acylation Friedel et Craft ou en deux temps, par alkylation puis oxydation contrôlée d'un méthyl. L'acylation en deux temps permet d'avoir le groupement méthyl qui est para orienteur (donneur inductif)
2. FAUX : Le groupe NO2 est méta orienteur (inductif et mésomère attracteur) or le groupe acide carboxylique est orienté en para
3. VRAI : Le groupe méthyl est para orienteur
4. FAUX : C'est une substitution électrophile aromatique

17. Réponse juste : D (1+4)

1. VRAI : Réaction en deux temps : aldo-cétolisation : deux composés avec une fonction carbonyle fusionnent en milieu basique, puis neutralisation avec ajout d'acide. Puis le chauffage conduit à la crotonisation avec chauffage.
2. FAUX : Les organocuprates (R-Cu-Li) additionnent exclusivement en 1,4 et donnent seulement le composé 5. Pour avoir un mélange (addition 1,2 et 1,4) il faut utiliser un organomagnésien
3. FAUX
4. VRAI : Stéréosélectivité Z/E

18. Réponse juste : B (2+3+4)

1. FAUX : La réaction est une réduction or KMnO_4 est un oxydant
2. VRAI : Addition d'alcool sur le carbonyle donne une forme cétal.
3. VRAI : Addition d'organométal sur le carbonyle
4. VRAI : La réaction est une halogénéation sur le carbone en alpha. La réaction nécessite d'être en milieu acide ou basique (NaOH)

19. Réponse juste : C (1+3+4)

1. VRAI : Le carbanion nucléophile substitue l'halogène
2. FAUX : On a pas substitué un hydrogène du cycle aromatique
3. VRAI : L'ajout d'eau en milieu acide d'un alkyne conduit à un énol qui s'équilibre par tautomérie en cétone
4. VRAI : Tautomérie énol/cétone

20. Réponse juste : B

La réaction est une substitution, on a substitué le chlore par $\text{O}-\text{CH}_3$. C'est une réaction d'ordre 1 car le carbone qui porte le chlore est substitué et le carbocation intermédiaire est stable \rightarrow SN1

21. Réponse juste : D (1+3+4)

1. VRAI : Condensation des carboxyles par molécule azotée. Nécessite catalyse acide (H^+)
2. FAUX : La réaction d'un oxime en amide est une transposition de Beckmann mais utilise H_2SO_4 comme réactif.
3. VRAI
4. VRAI : équilibre entre les deux formes tautomères

**22. Réponse juste : B+C**

- A. FAUX : Un organomagnésien peut substituer un halogène par son carbanion. Création d'une liaison C-C. Cela conduit à l'hexane.
- B. VRAI : Les composés organométalliques s'ajoutent aux liaisons doubles des carbonyles. La fonction cétone est réduite en fonction alcool et il y a création d'une liaison C-C
- C. VRAI : L'action d'un composé organométallique sur un ester conduit à l'addition du carbanion sur la liaison carbonyle (liaison c-o) ainsi qu'une rupture de la liaison $\text{O}=\text{C}-\text{O}$. Le produit formé sera une cétone. La réaction peut continuer si il s'agit d'un organomagnésien et donner un alcool.
- D. FAUX : Cela conduit à l'acide acétique.

23. Réponse juste : A (1+2)

1. VRAI : Les organomagnésiens font des additions 1,2 et 1,4 sur les carbonyles alpha,beta-insaturés. Cela conduit à un mélange de 2 produit : un alcool et une cétone.
2. VRAI
3. FAUX
4. FAUX : L'addition 1,4 conduit à la cétone.

24. Réponse juste : C (1+4)

1. VRAI : Composés aromatiques avec un groupe alcool
2. FAUX : Les groupements nitros sont mésomères attracteurs et augmentent l'acidité du phénol. (1) possède plus de groupe nitro que (3) et est plus acide.
3. FAUX : Le groupe éther est mésomère attracteur et diminue l'acidité du phénol. (4) est moins acide que (2)
4. VRAI

25. Réponse juste : D (2+4)

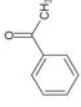
1. FAUX : Les réactifs utilisés sont le NaOH (déprotonne le phénol en phénate) puis carbonatation avec du CO_2
2. VRAI
3. FAUX : L'anhydride acétique est le seul réactif qui peut acétyler un alcool.
4. VRAI : La fonction acide carboxylique est plus acide que la fonction alcool

26. Réponse juste : A (1+2+3)

1. VRAI : Il s'agit de la réaction de Wittig. Elle utilise comme réactif $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, une base et un halogénure d'alkyle
2. VRAI : Il s'agit d'une cétilisation suivie d'une cétilisation. Réaction en deux temps : d'abord un milieu basique permet la cétilisation puis neutralisation avec un acide. Ensuite le chauffage permet la cétilisation
3. VRAI : Substitution en alpha, nécessite un halogénure d'alkyle et une catalyse acide ou basique
4. FAUX : Pour réaliser la réaction de condensation, il faut une catalyse acide.

27. Réponse juste : A (1+2)

1. VRAI : Substitution électrophile aromatique
2. VRAI : Substitution électrophile aromatique
3. FAUX : Alkylation Friedel et Crafts donne le méthyl benzène
4. FAUX : Acylation Friedel et Crafts donne le phényléthanone

**28. Réponse juste : B (2+3)**

1. FAUX : Le composé (a) possède moins de fluor que le composé (d). Les fluor fragilisent par effet inductif attracteur la liaison O-H ce qui augmente le caractère acide. (d) est plus acide que (a)
2. VRAI : (b) et (d) possède le même nombre de fluor, cependant sur le composé (d), les fluor sont plus proches de la liaison O-H, l'effet inductif sera plus important. (d) est plus acide que (b)
3. VRAI : (a) possède deux fluor alors que (c) en possède un seul. (a) est plus acide que (c)
4. FAUX : C' est la plus acide des quatre

29. Réponse juste : B (1+4)

1. VRAI : Pour substituer un acide chlorhydrique par un acide carboxylique, le réactif utilisé est H_2O . Hydrolyse=coupeure par l'eau
2. FAUX : Un acide chlorhydrique réagit bien avec un alcool pour donner un ester, cependant le réactif ici sera le méthanol (un seul carbone après le O)
3. FAUX : Un acide chlorhydrique réagit avec une amide pour donner un amide.
4. VRAI : Substitution d'un organomagnésien donne une cétone.

30. Réponse juste : C (1+4)

1. FAUX : L'hydrolyse basique d'un ester donne un acide carboxylique
2. VRAI : Réaction de transestérification, il y a un échange des résidus carbonés
3. FAUX : La réaction donne un amide
4. VRAI : Un organomagnésien va d'abord réduire l'ester en cétone. La réaction peut continuer si l'organomagnésien est en excès. La cétone est réduite en alcool

31. Réponse juste : B

1. VRAI : l'abondance isotopique est de 99,984% et l'abondance isotopique du deutérium est de 0,02%.
2. FAUX : pas de formation d'hydrure salin avec le Béryllium
3. FAUX : fort pouvoir polarisant
4. VRAI

32. Réponse juste : C

1. FAUX : NaH est solide
2. VRAI
3. VRAI : $\text{NaH}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{NaOH}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$. NaOH \rightarrow base forte donc le pH sera supérieur à 7.
4. FAUX : le n.o (O) n'a pas changé sa valeur est toujours de -II donc pas de réaction d'oxydoréduction.

33. Réponse juste : C

1. FAUX : formation d'hydroxyde. $2\text{Na}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{NaOH}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$.
2. VRAI
3. VRAI : la force de la réaction augmente quand on descend dans le groupe.
4. FAUX

34. Réponse juste : B

1. VRAI
2. FAUX : juste pour la coquille mais pour les os c'est du phosphate de calcium et pour l'émail c'est de l'hydroxyapatite.
3. FAUX : le carbonate de calcium dans l'eau donne l'hydrogencarbonate qui est très faiblement soluble dans l'eau pure.
4. VRAI

44. Réponse juste : A

- A. VRAI
- B. FAUX : tous les halogènes ont une électronégativité et F est l'élément le plus électronégatif.
- C. FAUX : ex : HF et HCl
- D. FAUX : ex : dans l'acide perchlorique HClO4 le n.o. (Cl) est de +VII. Calcul : n.o.(H)+n.o.(Cl)+4 x n.o.(O)=0 sachant que n.o.(H)=+1 et que n.o.(O)=-II.

45. Réponse juste : B

Calcul : $(\%M(H_2O_2)) \times 0.5 \times V_{mx}(\text{densité}/100) \times 1000$. Ici : $(1/34) \times 0.5 \times 22.4 \times (1/100) \times 1000 = 3\%$

46. Réponse juste : D

- 1. FAUX : Une réaction ne peut pas être deux fois plus spontanée.
- 2. VRAI : Il n'y a pas de variation de température donc l'enthalpie reste inchangée.
- 3. VRAI
- 4. FAUX : La variation de l'enthalpie ne change pas.

47. Réponse juste : C

- A. FAUX : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = [-127 - 105,9 + (-167,2)] \times 10^3 - 298 \times [96,11 - (73,93 + 56,5)] = -55472,64$
 $K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-(-55472,64)}{8,315 \times 298}\right) = 5,3 \times 10^9$
- B. FAUX
- C. VRAI
- D. FAUX

48. Réponse juste : D

- 1. FAUX : Si $\Delta S^\circ < 0$, la réaction n'est pas spontanée dans le sens 1.
- 2. VRAI : Si $\Delta G^\circ < 0$, la réaction est spontanée dans le sens 1.
- 3. VRAI : Si $\left[\frac{dG}{d\xi}\right]_{\xi=0} < 0$, la réaction est spontanée dans le sens 1.
- 4. FAUX : $\Delta H < 0$ ne nous informe ni sur la spontanéité, ni sur le sens de la réaction.

49. Réponse juste : D

- 1. VRAI : Les quantités stoechiométriques sont respectées donc la réaction se fera 1 fois.
- 2. VRAI : Or il y a déjà des moles de produit au départ n'a pas d'influence, la réaction se fera une fois.
- 3. FAUX : Il n'y a pas de réactif au départ, la réaction n'aura pas lieu.
- 4. FAUX : La réaction se fera 2 fois puisqu'il y a le double de mole de réactifs. $\xi = 2$.

50. Réponse juste : D

- On sait qu'à T_1 , $\Delta G^\circ > 0$ et qu'à $T_2 > T_1$, $\Delta G^\circ < 0$. D'après la formule : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$
- 1. VRAI : Si ΔH° et ΔS° sont positifs, ΔG° se rapprochera du négatif pour T_2 grand.
 - 2. FAUX : Si ΔH° et ΔS° sont négatifs, ΔG° se rapprochera du positif pour T_2 grand.
 - 3. FAUX : Si ΔH° et ΔS° sont respectivement positif et négatif, ΔG° se rapprochera du positif pour T_2 grand.
 - 4. FAUX : Si ΔH° et ΔS° sont respectivement positif et nul, ΔG° se rapprochera du positif pour T_2 grand.

51. Réponse juste : D

- 1. FAUX : Le chemin parcouru entre l'état initial et l'état final n'a pas d'influence sur les fonctions d'états.
- 2. VRAI : Une fonction d'état prend la valeur F_{initial} et F_{final} .
- 3. FAUX
- 4. VRAI : Une fonction d'état ne dépend que des variables d'états.

52. Réponse juste : C

- A. FAUX : $\Delta H = Q_p = m \times C_p \times (T_f - T_i)$ et $m = n \times M(H_2O) = 1 \times 18 = 18g = 18 \times 10^{-3} kg$
 $\Delta H = 18 \times 10^{-3} \times 4185 \times (T_f - T_i) = 1,3 kJ = 1,3 \times 10^3 J$ et $T_f - T_i = \frac{-1,3 \times 10^3}{18 \times 10^{-3} \times 4185} = 17$

La différence de température est égale à 34.

- B. FAUX : La différence de température est bien égale à 17 mais il y a un changement d'état : l'eau passe d'un état solide à un état liquide. Le calcul n'est alors pas valable.
- C. VRAI : La différence de température est égale à 17.
- D. FAUX : La différence de température est égale à 35 et il y a un changement d'état.

35. Réponse juste : B

- 1. VRAI
- 2. FAUX : le potassium a un nombre d'oxydation de +1
- 3. FAUX
- 4. VRAI : n'existe pas à l'état natif sous forme d'élément

36. Réponse juste : E

- 1. FAUX : Al est un métal
- 2. VRAI
- 3. VRAI
- 4. VRAI

37. Réponse juste : D

- 1. FAUX : CO \rightarrow n.o. (C) = +II
- 2. VRAI : CO₂ \rightarrow n.o. (C) = +IV
- 3. FAUX : CO est une base de Lewis et CO₂ est un acide faible de Lewis.
- 4. VRAI

38. Réponse juste : A

- 1. VRAI : carbure covalent \rightarrow réaction du carbone et du silicium donne une substance très dure et chimiquement inerte.
- 2. FAUX : CaC₂ est un carbure salin.
- 3. VRAI : molécules symétriques
- 4. FAUX

39. Réponse juste : A

- 1. VRAI
- 2. FAUX : il dimérise à basse température et donne N₂O₄
- 3. VRAI : 3NO₂(g) + H₂O(l) \rightarrow 2HNO₃(aq) + NO(g).
- 4. FAUX

40. Réponse juste : C

- 1. FAUX : phosphore blanc est un tétraèdre et le rouge est amorphe.
- 2. VRAI
- 3. VRAI : H₃PO₄/H₃PO₄⁻
- 4. FAUX : oxoacide $\xrightarrow{\Delta}$ oxyde non métallique + H₂O. Les 2 sont des oxoacides.

41. Réponse juste : D

- 1. FAUX : l'oxygène est le seul élément du groupe qui a température ambiante est sous forme gazeuse.
- 2. VRAI
- 3. FAUX : pas uniquement sous forme de structure métalliques.
- 4. VRAI : il s'agit d'un cycle.

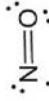


42. Réponse juste : B

- 1. VRAI
- 2. FAUX
- 3. FAUX : il manque l'oxyde de vanadium V₂O₅
- 4. VRAI

43. Réponse juste : A

- 1. VRAI : 2F₂(g) + 2H₂O(l) \rightarrow 4HF(g) + O₂(g)
- 2. FAUX : par électrolyse
- 3. VRAI
- 4. FAUX : HF n'est pas un acide fort



53. Réponse juste : C

1. FAUX : Il s'agit de l'enthalpie standard de formation.
2. VRAI : $\Delta S^\circ > 0$ pour que la réaction soit spontanée.
3. FAUX : L'entropie est nulle pour un composé à 0 K.
4. VRAI

54. Réponse juste : B

1. VRA : $V_{a(0)} = 2V_{0(0)}$
2. VRAI
3. FAUX : La réaction est élémentaire donc les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques. $\Omega = 1 + 1 + 2 = 3$ donc k s'exprime en $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.
4. VRAI

55. Réponse juste : A

1. VRAI : La réaction est élémentaire donc les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques. $\Omega = 1 + 1 = 2$ donc la réaction est d'ordre 2. $t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 \cdot \alpha \cdot k} = \frac{1}{120 \times 1 \times 0,1} = 8,32 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.
2. FAUX
3. VRAI : $t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 \cdot \alpha \cdot k} = \frac{1}{0,01 \times 1 \times 8,33 \times 10^2} = 1200 \text{ min}$
4. FAUX

56. Réponse juste : D

1. FAUX : Un catalyseur n'a d'influence que sur l'énergie d'activation d'une réaction qu'il abaisse.
2. VRAI
3. FAUX : Il abaisse l'énergie d'activation de la réaction catalysée.
4. VRAI : On sait que $k = A \exp(-\frac{E_a}{RT})$: Dans le cas de la présence d'un catalyseur, $E_{a1} > E_{a2}$ donc $k_1 < k_2$.

57. Réponse juste : D

1. FAUX : La réaction est du premier ordre donc $k = \frac{\ln \frac{[A]}{[A]_0}}{t} \leftrightarrow \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-k \cdot t} = e^{-54,66 \times 10^{-3} \times (2 \times 24 + 17)} = 0,03$. Il reste 3% du réactif donc 97% a été consommé.
2. FAUX
3. FAUX
4. VRAI

58. Réponse juste : C

1. FAUX : Selon la loi d'Arrhénius : $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{RT} \times (E_{a1} - E_{a2}) = \frac{1}{8,31 \times 293} \times (150 - 75) = 0,031$
On cherche une vitesse équivalente donc le rapport des constantes de vitesse sera le même :
 $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a \times T_2 - T_1}{RT_1 T_2} = 0,031$ et $\frac{150 \times T_2 - 293}{8,31 \times 293 T_2} = 0,03 \leftrightarrow \frac{T_2 - 293}{293 T_2} = 0,0017 \leftrightarrow T_2 = 0,5 T_2 + 293 \leftrightarrow T_2 = 586 \text{ K} = 313^\circ \text{C}$
2. FAUX
3. VRAI
4. FAUX

59. Réponse juste : B

1. FAUX : D'après l'énoncé, on trouve $t_{1/2} = 2 \text{ sec}$. Ainsi, $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 0,347 \text{ s}^{-1}$
 $[A] = [A]_0 \times \exp(-kt) = 0,5 \times 10^{-3} \times \exp(-0,347 \times 5) = 0,088 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
2. VRAI
3. FAUX
4. FAUX

60. Réponse juste : D

1. FAUX : La cinétique d'un bilan réactionnel est toujours gouvernée par la cinétique de la réaction élémentaire la plus lente.
2. FAUX : $v = k \times [A]^n$
3. VRAI : Si la réaction est élémentaire, alors les ordres partiels sont égaux aux coefficients stœchiométriques.
4. VRAI : Une réaction monomoléculaire est une réaction d'ordre 1 donc $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en réactif.