

ANNALES

II^e Année

2^{ème} Semestre

PHYSIOLOGIE

juin 87

Il est rappelé que la précision, la concision et la présentation des réponses sont des éléments importants d'appréciation.

GRANDE QUESTION : (20 points sur 40). A traiter sur une feuille séparée.

Décrire dans un ordre logique (c'est-à-dire en allant du plus simple au plus compliqué) les expériences que vous réaliseriez chez l'animal pour mettre en évidence qu'une molécule de synthèse supposée être un inhibiteur de l'enzyme de conversion (de l'angiotensine) est pourvue d'un effet antihypertenseur et pour confirmer ce mécanisme d'action.

PETITES QUESTIONS : A traiter sur une autre feuille.

- Question n° 1 : (5 points sur 40).

Nature, origine et rôle physiopathologique du surfactant pulmonaire

- Question n° 2 : (5 points sur 40).

Principe de mesure, importance respective et composition (en se limitant aux principales caractéristiques) des différents compartiments liquidiens de l'organisme.

- Question n° 3 : (5 points sur 40).

= Dossier d'hématologie n° 1

- Question n° 4 : (5 points sur 40).

= Dossier d'hématologie n° 2

⚠ cette année
Hématologie =
matière indépendante

septembre 87

GRANDE QUESTION : (20 points sur 40). A traiter sur une feuille séparée.

Constitution, mise en jeu, caractéristiques et rôle physiologique du Baroréflexe.

PETITES QUESTIONS

- Question n° 1 : (5 points sur 40)

L'étude spirométrique d'un sujet adulte au repos fournit les résultats suivants :

- fréquence ventilatoire : 15 cycles/min.
- débit ventilatoire moyen : 4,5 l/min.
- volume de réserve inspiratoire : 1,3 l
- volume de réserve expiratoire : 0,7 l
- volume expiratoire maximum seconde : 1,84 l.

Dire, en justifiant votre réponse, si ces résultats vous semblent normaux ou non; préciser, le cas échéant, la nature du trouble.

- Question n° 2 : (5 points sur 40)

Nature et mécanismes des troubles affectant les milieux intra- et extra-cellulaire lors d'une perte en eau inférieure, proportionnée ou supérieure à la perte en sel.

- Question n° 3-4 (10 point sur 40) - A traiter sur une feuille séparée.

Physiologie de l'hémostase primaire.

PHYSIOLOGIE - 2^{ème} ANNEE DE PHARMACIE

Il est rappelé que la précision, la concision et la présentation des réponses sont des éléments importants d'appréciation.

GRANDE QUESTION : (20 points sur 40). A traiter sur une feuille séparée.

Décrire dans un ordre logique (c'est-à-dire en allant du plus simple au plus compliqué) les expériences que vous réaliseriez chez l'animal pour mettre en évidence qu'une molécule, dont on suppose qu'elle stimule la biosynthèse endogène de Prostacycline, est pourvue d'un effet antihypertenseur et pour confirmer ce mécanisme d'action.

PETITES QUESTIONS : A traiter sur une autre feuille.

- Question n° 1 : (5 points sur 40).

Principe et intérêt(s) de l'oxygénothérapie hyperbare.

- Question n° 2 : (5 points sur 40).

Décrire les principales similitudes et différences existant chez l'Homme entre les pièces osseuses des membres supérieur et inférieur.

- Question n° 3 : (5 points sur 40).

= Dossier d'hématologie n° 1.

- Question n° 4 : (5 points sur 40).

= Dossier d'hématologie n° 2.

PHYSIOLOGIE - 2^{ème} ANNEE DE PHARMACIE

Il est rappelé que la précision, la concision et la présentation des réponses sont des éléments importants d'appréciation.

GRANDE QUESTION (20 points sur 40) - A traiter sur une feuille séparée.

Rôle du calcium dans le couplage excitation - contraction au niveau myocardique.

PETITES QUESTIONS - A traiter sur une feuille séparée.

- Question n° 1 - (5 points sur 40).

Origine, nature, évolution et rôles physiologiques du surfactant pulmonaire.

- Question n° 2 - (5 points sur 40)

Principe et intérêt de la détermination de la capacité de diffusion alvéolo-capillaire de l'oxygène.

- Question n° 3. - (10 points sur 40) - A traiter sur une feuille séparée

Les différents types de polynucléaires :

- description
- fonction
- valeurs usuelles.

PHYSIOLOGIE - 2^{ème} ANNEE DE PHARMACIE

Il est rappelé que la précision, la concision et la présentation des réponses sont des éléments importants d'appréciation.

GRANDE QUESTION (15 points sur 30) - A traiter sur une feuille séparée.

Un laboratoire pharmaceutique vous confie une molécule de synthèse connue pour ses propriétés anti-agrégantes plaquettaires et supposée être un inhibiteur soit de la biosynthèse soit des récepteurs du Thromboxane A₂.

Décrire dans un ordre logique (c'est-à-dire en allant du plus simple au plus compliqué) les expériences que vous réaliseriez (in vitro ou chez l'animal) pour mettre en évidence un éventuel effet anti-hypertenseur de cette molécule et pour préciser son mécanisme d'action (inhibiteur de synthèse ou antagoniste des récepteurs).

PETITES QUESTIONS - A traiter sur une autre feuille

- Question n° 1 (3 points sur 30).

Décrire les circonstances d'apparition, les mécanismes de formation et le traitement le plus approprié d'une déshydratation extracellulaire :

- isolée
- associée à une déshydratation intracellulaire
- associée à une hyperhydratation intracellulaire.

- Question n° 2 (3 points sur 30).

L'étude spirométrique d'un sujet adulte au repos fournit les résultats suivants :

- fréquence ventilatoire : 15 cycles/min.
- débit ventilatoire moyen : 6,0 l/min.
- volume de réserve inspiratoire : 2,3 l
- volume de réserve expiratoire : 0,8 l
- V.E.M.S. : 2,1 l

Expliciter les calculs permettant de connaître le coefficient de Tiffeneau et commenter la valeur obtenue.

- Question n° 3 (3 points sur 30).

Décrire et expliquer les modifications du fonctionnement cardiaque apparaissant après destruction du noeud de Keith & Flack.

- Question n° 4-5 (6 points sur 30).

En vous aidant d'expériences de votre choix, expliquer pourquoi le Baroréflexe doit être considéré comme un amortisseur de pression au voisinage du niveau tensionnel pré-existant et non comme un mécanisme correcteur d'une modification persistante de la pression artérielle.

PHYSIOLOGIE - 2^{ème} ANNEE DE PHARMACIE

Il est rappelé que la précision, la concision et la présentation des réponses sont des éléments importants d'appréciation.

GRANDE QUESTION (15 points sur 30) - A traiter sur une feuille séparée.

Decrire la nature, les effets physiologiques et le(s) mécanisme(s) d'action des différents facteurs humoraux intervenant dans la régulation de la ventilation pulmonaire. Pour chacun d'entre eux, étayer votre réponse à l'aide d'arguments expérimentaux.

PETITES QUESTIONS - A traiter sur une autre feuille

- Question n° 1 (3 points sur 30).

Mise en évidence et principaux effets physiologiques de l'EDRF.

- Question n° 2-3 (6 points sur 30).

Décrire les principaux groupes musculaires du thorax en précisant pour chacun d'entre eux :

- leurs points d'insertion
- leur trajet
- leur(s) fonction(s).

- Question n° 4-5 (6 points sur 30).

Représenter sous forme d'un schéma uniquement l'évolution au cours d'une révolution cardiaque :

- du tracé électrocardiographique
- du cardiophonogramme
- des pressions intra-auriculaire et intraventriculaire
- de la pression artérielle.

PHYSIOLOGIE - 2ème ANNEE DE PHARMACIE

Il est rappelé que la précision, la concision et la présentation des réponses sont des éléments importants d'appréciation.

GRANDE QUESTION (15 points sur 30) - A Traiter sur une feuille séparée.

Compte tenu des effets qu'exerce le Thromboxane A₂, vous souhaitez savoir s'il participe ou non à l'hypertension que présente une nouvelle souche de rats génétiquement hypertendus. Décrire dans un ordre logique les expériences que vous réaliseriez pour répondre à cette question.

PETITES QUESTIONS - A traiter sur une autre feuille.

Question n° 1 - (4 points sur 30)

Définition, mécanismes et conséquences de l'effet Haldane.

Question n° 2 - (4 points sur 30)

Définition, principe et intérêt de la mesure de la capacité de diffusion alvéolo-capillaire de l'oxygène (DLO₂).

Question n° 3 - (4 points sur 30)

Mise en évidence, nature et mécanismes d'action de l'*Endothelium Derived Relaxing Factor*.

Question n° 4 - (3 points sur 30)

Décrire les principaux mécanismes de formation d'un oedème.

PHYSIOLOGIE - 2ème ANNEE DE PHARMACIE

Il est rappelé que la précision, la concision et la présentation des réponses sont des éléments importants d'appréciation.

GRANDE QUESTION (15 points sur 30) - A traiter sur une feuille séparée.

Décrire le rôle respectif des facteurs nerveux, humoraux et locaux dans le contrôle de la pression artérielle.

PETITES QUESTIONS - A traiter sur une autre feuille.

- **Question n° 1** (4 points sur 30).

Décrire les principaux éléments constitutifs d'une vertèbre type et les modifications caractéristiques qu'ils subissent du segment cervical au segment lombaire.

- **Question n° 2** (4 points sur 30).

Décrire et expliquer les modifications du rythme cardiaque apparaissant après section du faisceau de His.

- **Question n° 3** (4 points sur 30).

Définition, mise en évidence et conséquence de l'existence de l'espace mort physiologique (V_D) sur la ventilation alvéolaire.

- **Question n° 4** (3 points sur 30).

Définition, valeur usuelle et intérêt du coefficient de Tiffeneau.

PHYSIOLOGIE - 2ème ANNEE DE PHARMACIE

La précision, la concision et la présentation des réponses sont des éléments importants d'appréciation.

GRANDE QUESTION (10 points sur 20). **A traiter sur une feuille séparée.**

Vous disposez d'un modèle d'hypertension artérielle d'origine génétique chez le rat. Compte-tenu du rôle du système rénine-angiotensine dans la régulation de la pression artérielle, vous voulez évaluer la participation de ce système à ce type d'hypertension artérielle. Décrivez, dans un ordre logique, les expériences que vous réaliseriez afin de caractériser un éventuel dysfonctionnement de ce système, confirmer sa participation et préciser son origine.

PETITES QUESTIONS - **A traiter sur une autre feuille.**

Question 1 (2,5 points sur 20)

Nature et mécanismes des troubles affectant les milieux intra- et extracellulaire lors d'une perte en eau supérieure, proportionnée ou inférieure à la perte en sel.

Question 2 (2,5 points sur 20)

Mise en évidence et cause de l'hétérogénéité de l'air expiré.

Question 3 (2,5 points sur 20)

Décrire les mécanismes d'intervention de la PaCO₂ dans la régulation de la ventilation pulmonaire.

Question 4 (2,5 points sur 20)

Décrire sous forme d'un schéma uniquement les mécanismes responsables des effets chronotrope et inotrope positifs d'un agoniste bêta1-adrénergique.

Septembre 1991

PHYSIOLOGIE - 2ème ANNEE DE PHARMACIE

La précision, la concision et la présentation des réponses sont des éléments importants d'appréciation.

GRANDE QUESTION (15 points sur 30). **A traiter sur une feuille séparée.**

Décrire en vous aidant le plus possible de schémas et d'expériences : l'organisation générale, le fonctionnement, les caractéristiques et le rôle physiologique du baroréflexe.

PETITES QUESTIONS - **A traiter sur une autre feuille.**

Question 1 (5 points sur 30)

Nature, origine et rôle physiologique du surfactant pulmonaire.

Question 2 (5 points sur 30)

Sur un cardiogramme manométrique, représentant donc les évolutions des pressions : ventriculaire, auriculaire et aortique au cours d'un cycle cardiaque, replacer les différents bruits du coeur et indiquer leur origine.

Question 3 (5 points sur 30)

Chez un sujet, on obtient les valeurs suivantes :

- . fréquence cardiaque : 60 battements par minute;
- . concentration en oxygène dans le sang veineux mêlé : 17 ml/100 ml;
- . concentration en oxygène dans le sang artériel : 21 ml/100 ml;
- . volume de l'ondée systolique : 80 ml.

Calculer sa consommation d'oxygène.

PHYSIOLOGIE - 2ème ANNEE DE PHARMACIE

La précision, la concision et la présentation des réponses sont des éléments importants d'appréciation.

GRANDE QUESTION (15 points sur 30). **A traiter sur une feuille séparée.**

Décrire dans un ordre logique les expériences que vous réaliseriez chez l'animal afin d'identifier le ou les systèmes vasomoteurs qui, dans les conditions normales, 1/ déterminent le niveau moyen de la pression artérielle et 2/ assurent sa stabilité.

PETITES QUESTIONS - **A traiter sur une autre feuille.**

Question 1 (4 points sur 30)

L'étude spirométrique d'un sujet adulte au repos fournit les résultats suivants:

- fréquence ventilatoire: 15 cycles/minute ;
- débit ventilatoire moyen: 4,5 l/min ;
- volume de réserve inspiratoire: 1,3 l ;
- volume de réserve expiratoire: 0,7 l ;
- volume expiratoire maximum/seconde: 1,84 l.

Dire, en justifiant votre réponse, si ces résultats vous semblent normaux ou non; préciser, le cas échéant, la nature du trouble.

Question 2 (4 points sur 30)

Décrire chez l'Homme les principaux muscles du cou en précisant pour chacun d'entre eux:

- leurs points d'insertion;
- leur trajet
- leur(s) fonction(s).

Question 3 (4 points sur 30)

Décrire les mécanismes des échanges liquidiens entre le plasma et le milieu interstitiel.

Question 4 (3 points sur 30)

Définition et intérêt du phénomène d'accrochage ventilatoire.

PHYSIOLOGIE - 2^{ème} ANNEE DE PHARMACIE

La précision, la concision et la présentation des réponses sont des éléments importants d'appréciation.

GRANDE QUESTION (15 points sur 30). **A traiter sur une feuille séparée.**

Le calcium dans la contraction de la fibre musculaire myocardique (rôle, origine et mécanisme d'action).

PETITES QUESTIONS - **A traiter sur une autre feuille.**

Question 1 (5 points sur 30)

Mise en évidence et principaux effets physiologiques d'un facteur vasoactif d'origine endothéliale: l'EDRF.

Question 2 (5 points sur 30)

Principe et intérêt(s) de l'oxygénothérapie hyperbare.

Question 3 (5 points sur 30)

Décrire les principaux mécanismes de formation d'un oedème.

Question N° 1 :

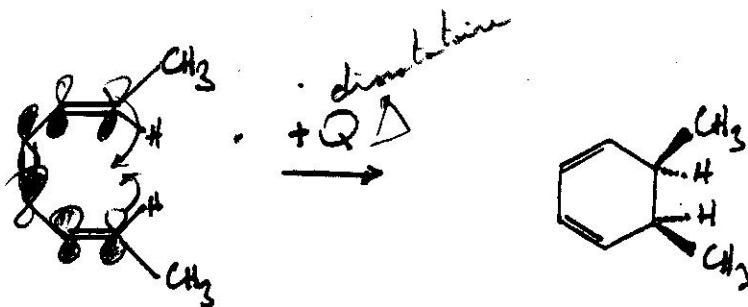
- a) Donner les représentations bayeriennes des stéréoisomère du tétraméthyl-1,1,3,5 cyclohexane cis et trans.
- b) Donner les représentations conformationnelles correspondant à chacun des stéréoisomères.
- c) Dénombrer les interactions 1-3 diaxiales de type H/H, CH₃/H, CH₃/CH₃ de chacune des conformations et déduire la conformation la plus stable pour les isomères cis et trans.
- d) Sachant que :
- 1 interaction 1-3 diaxiale CH₃/H représente 3,75 KJ/mol.
 - 1 interaction 1-3 diaxiale CH₃/CH₃ représente 15,0 KJ/mol.

Calculer la différence d'énergie séparant les 2 isomères cis et trans dans leur conformation la plus stable (Valeur mesurée : 15,5 KJ/mol).

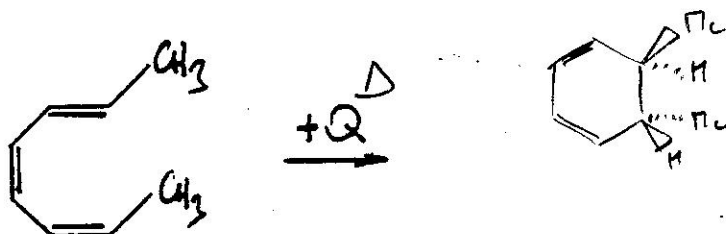
Expliquer :

Question N° 2 :

- a) Indiquer le type de fermeture réalisé lors de la réaction thermique :



Prévoir la stéréochimie du dérivé cyclique formé dans la réaction thermique :

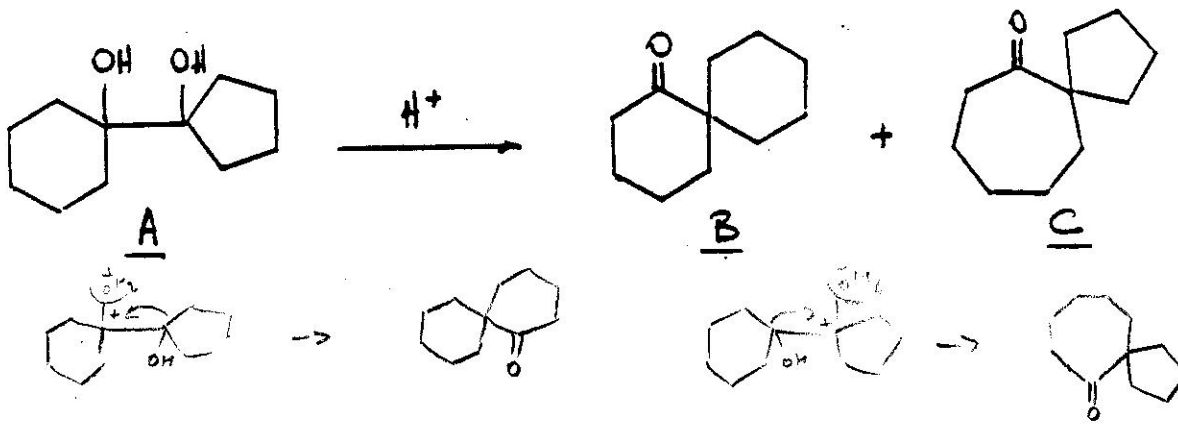


b) Prévoir le produit formé à partir de :



Question N° 3 :

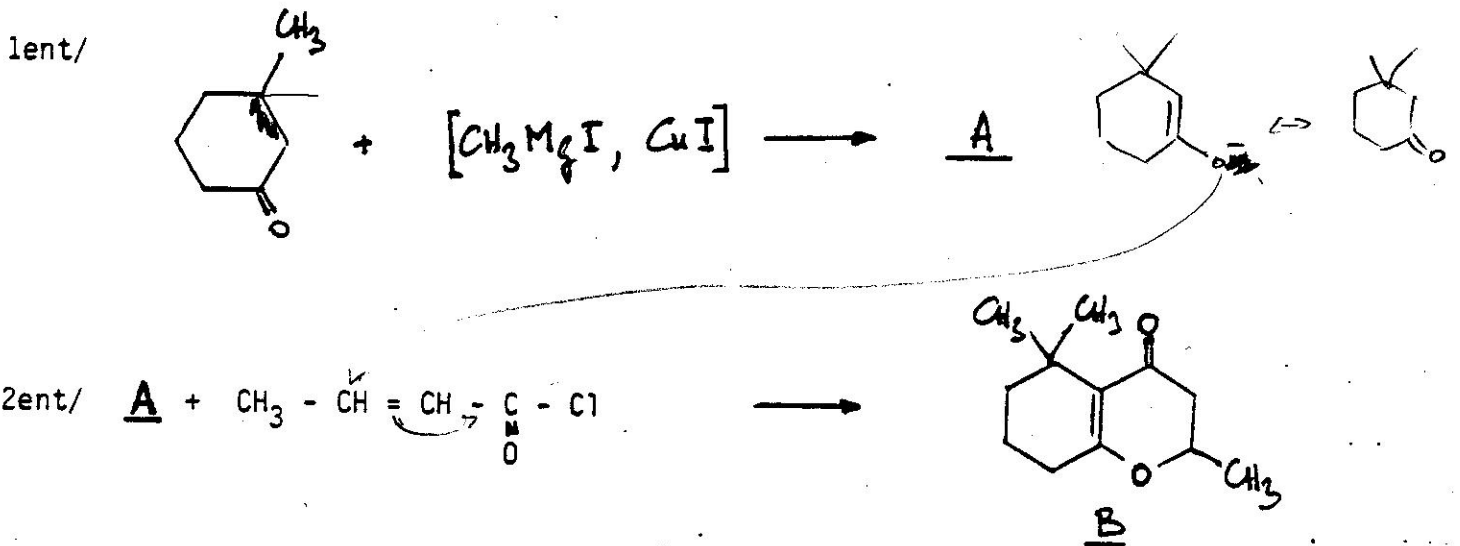
Traité en milieu acide le composé A conduit aux produits B et C :



En utilisant le mécanisme de la réaction, justifier la formation des produits B et C :

Question N° 4 :

On effectue les 2 étapes suivantes :

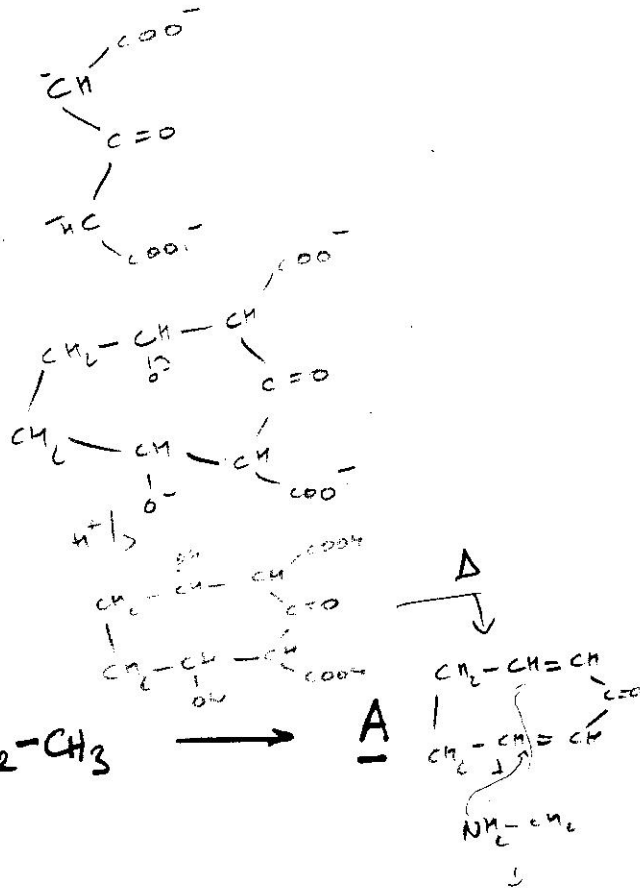
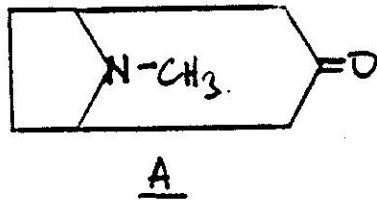


a) En vous aidant du mécanisme de la réaction, donner la structure de A :

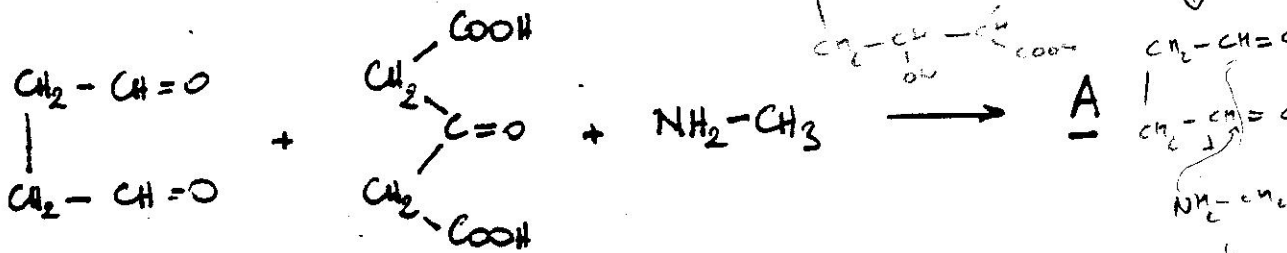
b) Expliquer la formation de B au cours de la réaction (2) :

Question N° 5 :

La synthèse du composé hétérocyclique A :



se réalise d'après le schéma suivant :

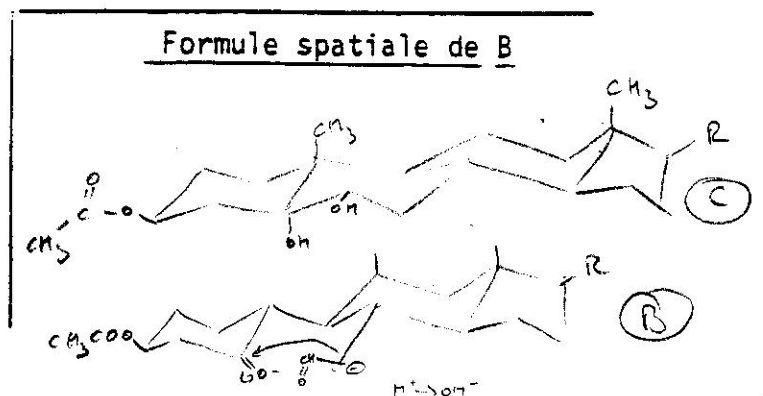
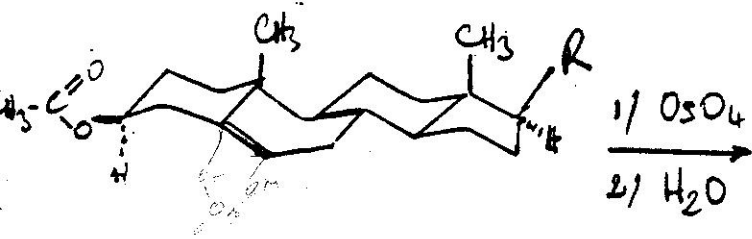


Donner une interprétation de cette réaction d'hétérocyclisation faisant intervenir :

- La réaction et le mécanisme d'aldolisation-cétolisation,
- La réaction d'addition 1,4 sur les composés carbonyles α,β insaturés.

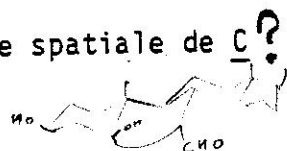
Question N° 6 :

L'acétate de cholestéryle A est traité par le tétraoxyde d'osmium, O_5O_4 , pour conduire après hydrolyse à B :



B réagit avec l'acide periodique, H_5IO_6 , pour donner le composé C ; Formule spatiale de C ?

Le traitement de C en milieu basique, suivi d'une hydrolyse acide, permet l'obtention d'un nor-B stéroïde (regression de cycle). Expliquer la formation



Question N° 7 :

Soit deux D-aldopentoses diastéréoisomères A et B. Le composé A conduit par réduction à un dérivé optiquement inactif et par dégradation de Wohl à un produit de configuration érythro. Les deux pentoses A et B traités par le phénylhydrazine en excès forment la même osazone.

- a) Donner la formule de Fischer de A et B
- b) Donner la formule de Fischer des épimères de A
- c) Donner la formule de Haworth des composés C et D obtenus, à partir de A par hémiacétolisation avec le groupe hydroxyle en C₄.
- d) Attribuer à C et D la dénomination conventionnelle permettant de les distinguer l'un de l'autre.

C =

D =

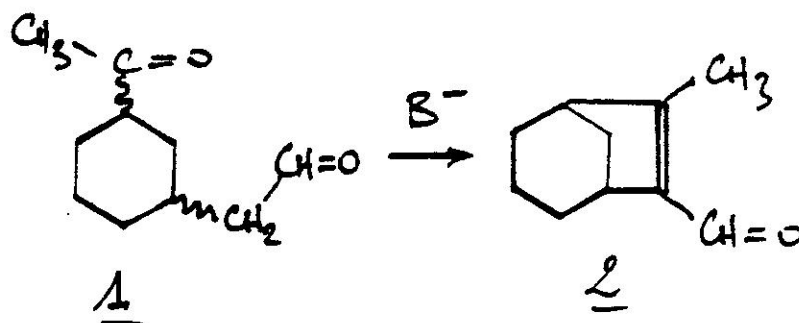
- e) Traités par le méthanol en milieu acide C et D se transforment respectivement en E et F. Ces composés sont-ils réducteurs vis à vis de la liqueurs de Fehling ?

Justifiez votre réponse.

EXAMEN DE CHIMIE ORGANIQUE - SEPTEMBRE 88

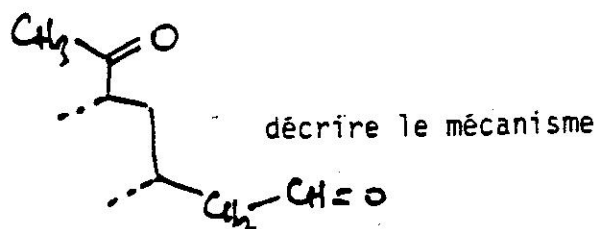
Question n° 1 :

Le composé 1, de stéréochimie non précisée, réagit en milieu basique pour former le produit 2 :



1/ Donner les représentations bayériennes des stéréoisomères possibles de 1 :

2/ Sur le modèle simplifié de 1 :
réactionnel de la réaction 1 \longrightarrow 2.



3/ Donner les représentations conformationnelles en équilibre, correspondant aux stéréoisomères bayériens de 1 :

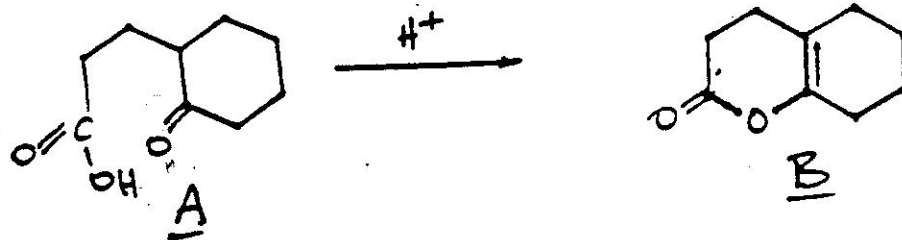
4/ Quelle est la formule du seul stéréoisomère de 1 susceptible de conduire au produit 2 :

5/ De l'étude conformationnelle effectuée en 3ent/, interpréter les changements conformationnels intervenant sur 1 au cours du développement de la réaction 1 \longrightarrow 2 :

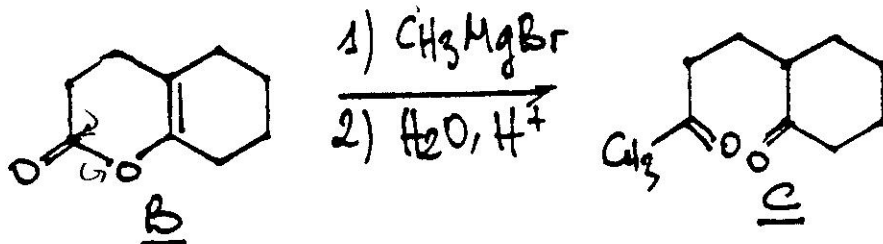
Question n° 2 :

Interpréter le mécanisme de chacune des 3 réactions conduisant à la synthèse de D à partir de A :

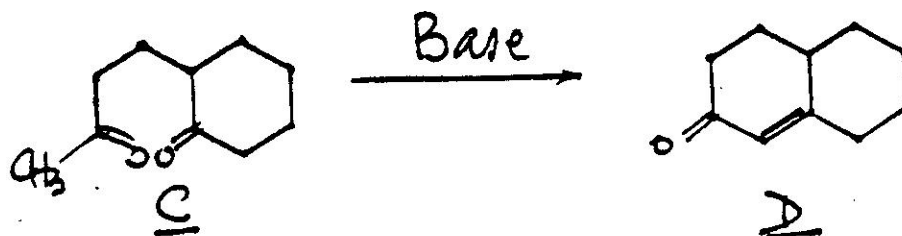
Réaction 1 :



Réaction 2 :



Réaction 3 :



1/ Réaction 1 : A \longrightarrow B

2/ Réaction 2 : B \longrightarrow C

3/ Réaction 3 : C \longrightarrow D

Question n° 3 :

Un aldose A de la série D donne par réduction un composé B optiquement inactif. Ce dernier réagit avec 5 moles d'anhydride acétique pour former C.

L'aldose A par dégradation de Wohl conduit à D, qui par action de HNO_3 , se transforme en E optiquement actif.

Indiquez les structures de A, B, D, E.

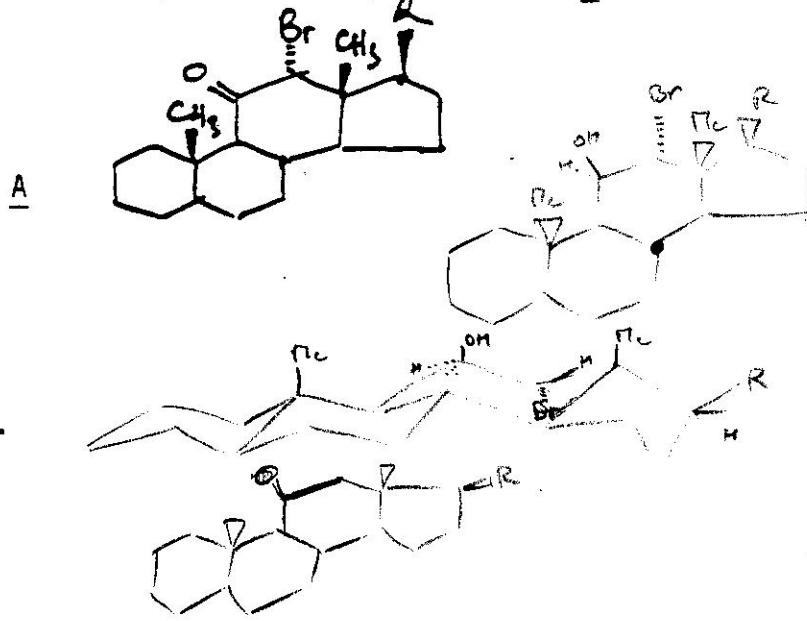
L'aldose A utilise le groupe hydroxyle porté par le carbone Cn-1 pour former un hemi-acétal. L'anomère α est traité par le méthanol en milieu acide puis par l'acide périodique.

Indiquez la structure des produits formés après action du méthanol puis après action de HIO_4 .

Question n° 4 :

Le stéroïde A est traité par le borohydrure de sodium (NaBH_4) pour former, après hydrolyse, le composé B majoritaire.

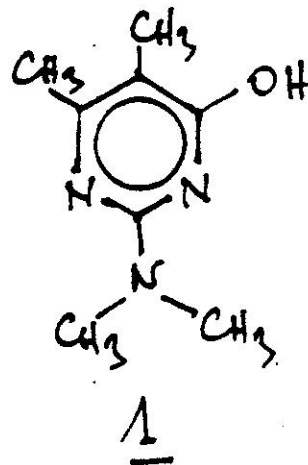
B, traité en milieu basique faible (soude diluée), conduit à C avec élimination d'ion bromure.



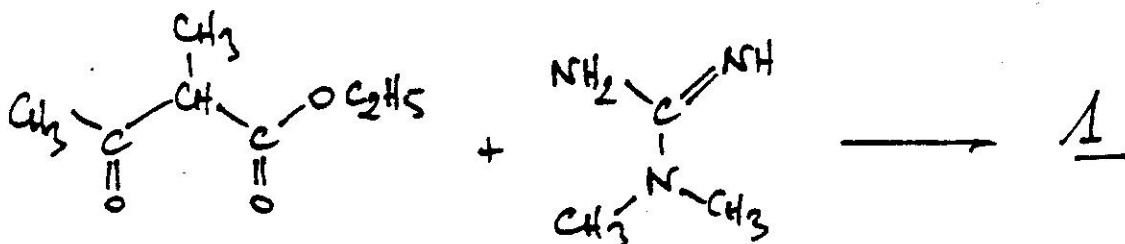
3 - Mécanisme de formation de C

Question n° 5 :

Pour réaliser la synthèse de l'hétérocycle 1 :



on effectue la réaction suivante :



1/ Décrire le mécanisme de cette réaction. Quelle serait la structure du produit formé cinétiquement.

2ème Année de Pharmacie

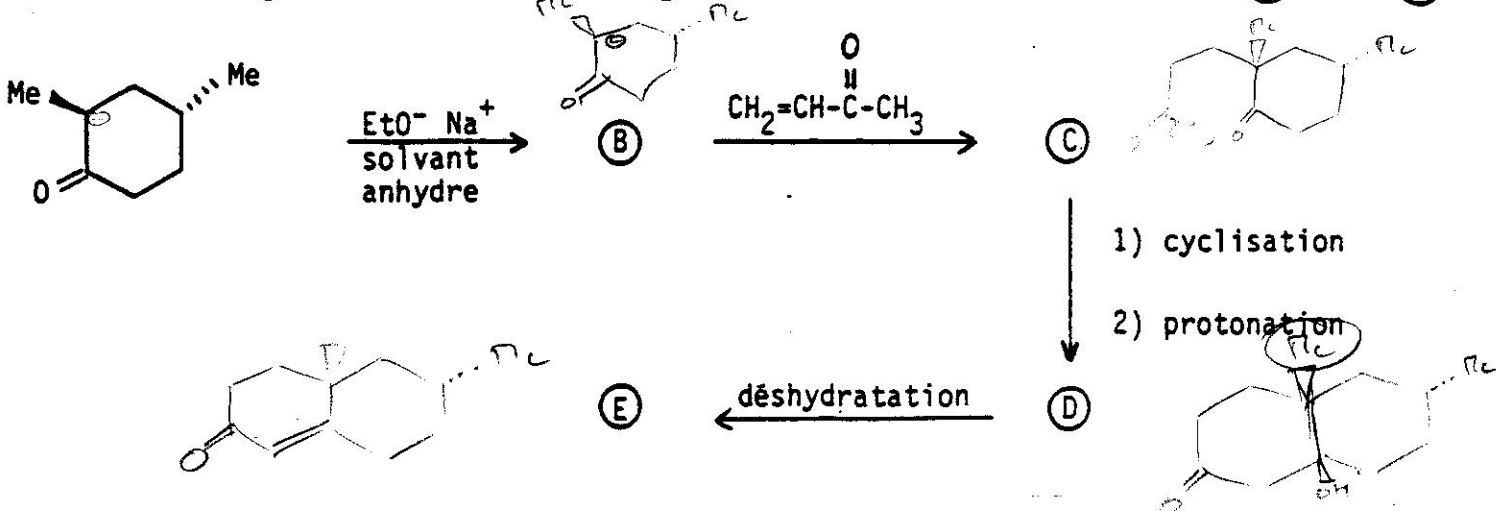
EXAMEN DE CHIMIE ORGANIQUE - FEVRIER 89

Question 1 : 6 points

- a) Proposer une synthèse permettant de passer du cyclohexanol au cyclohexane diol-1,2 trans.
- b) Représenter en formules baeyeriennes les différents stéréoisomères du cyclohexane diol-1,2.
-
- c) Représenter la conformation chaise la plus stable du cyclohexane diol-1,2 trans.

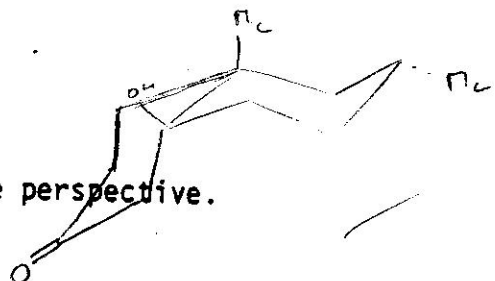
Question 2 : 8 points

- a) Compléter les réactions suivantes en donnant les formules planes de (B), (C), (D) et (E) et les formules mésomères de (B) et (C)

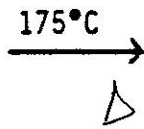
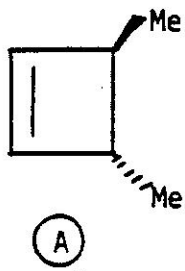


- b) Quel est le mode de jonction des deux cycles dans le composé (D) ? Justifier votre réponse.

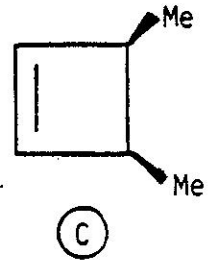
- c) Représenter (D) en formule spatiale perspective.



Question 3 : 2 points



Hexadiène-2,4 E,E



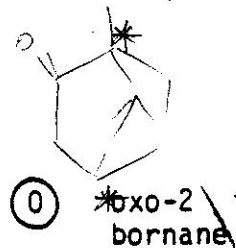
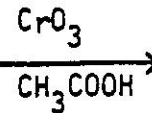
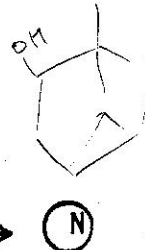
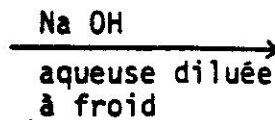
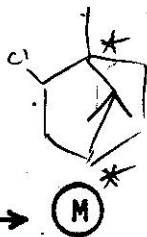
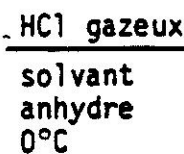
a) Quel est le processus réactionnel (A) → (B)

b) Quelle forme d'énergie doit-on utiliser pour cycliser l'hexadiène-2,4 E, E en composé (C).

Question 4 : 6 points



α-pinène



a) Donner les formules planes de (M), (N) et (O)

b) Quelle est la configuration endo ou exo du stéréoisomère majoritaire de (M). Justifier votre réponse et représenter ce stéréoisomère en formule perspective.



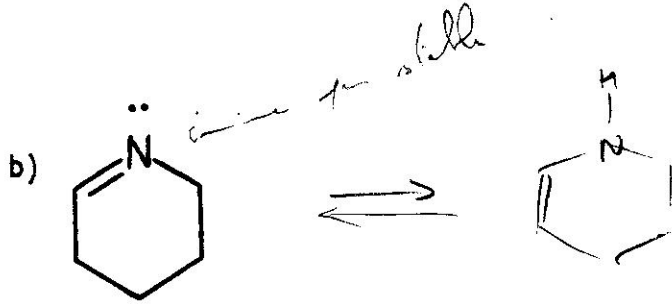
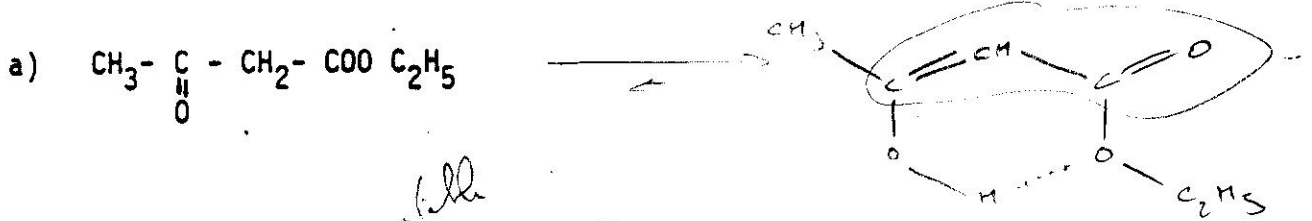
c) Quelle est le nombre total de stéréoisomères possibles pour : (M) et (O). Justifier votre réponse.

endo
exo

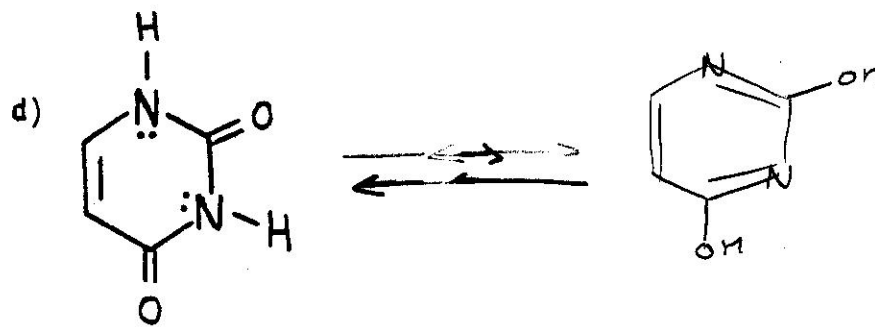
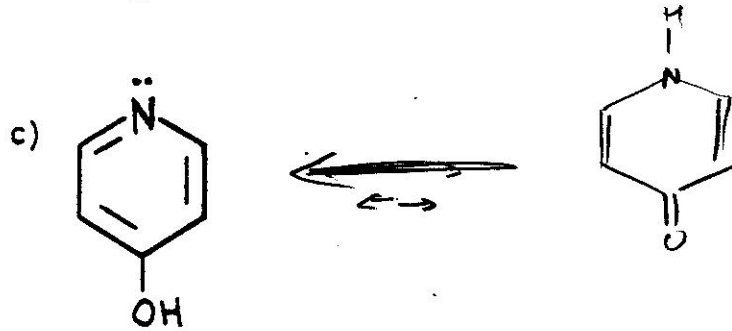
2C* → 4 possibles mais tête pont & che au

Question 5 : 4 points

Représenter les formes tautomères des composés suivants et préciser le sens de déplacement de l'équilibre par \rightleftharpoons ou \leftarrow ou \rightarrow



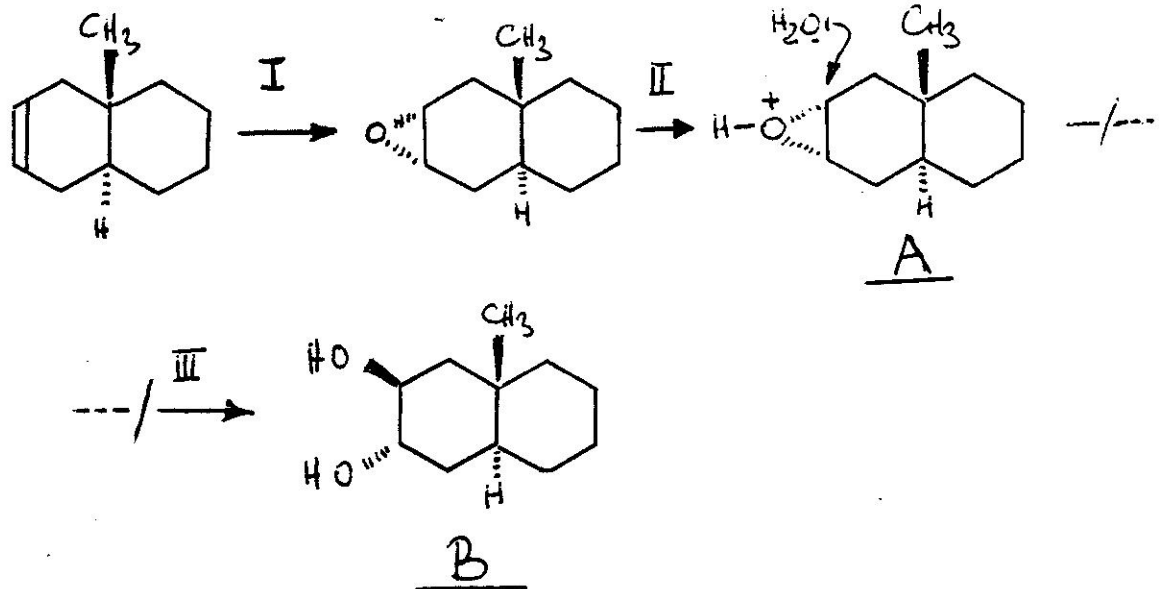
la forme π stabilisée par conjugaison



Chimie Orga Juin 90

Question n° 1 (12 pts) :

Soient les réactions successives :

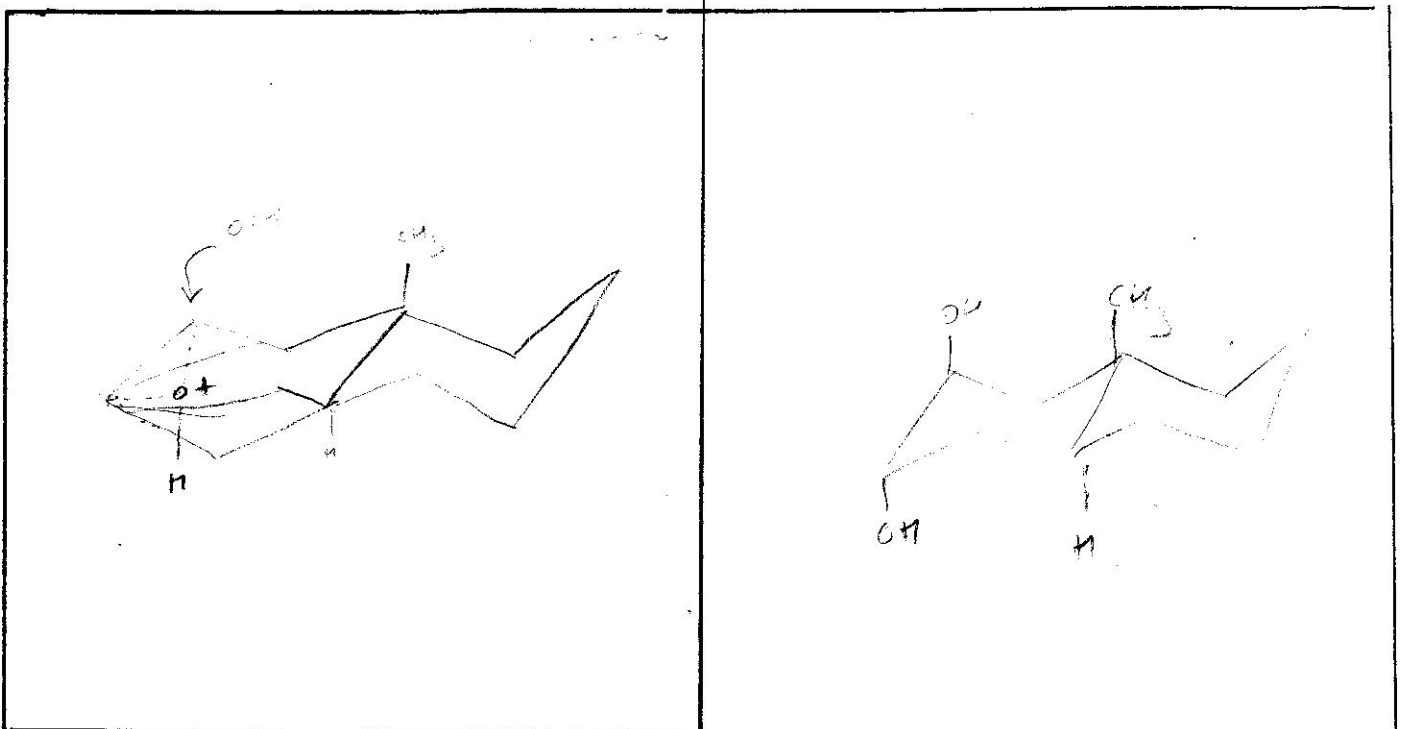


Question 1-a :

Donner une représentation perspective de l'état de transition **A** et du produit **B** faisant apparaître la stéréochimie :

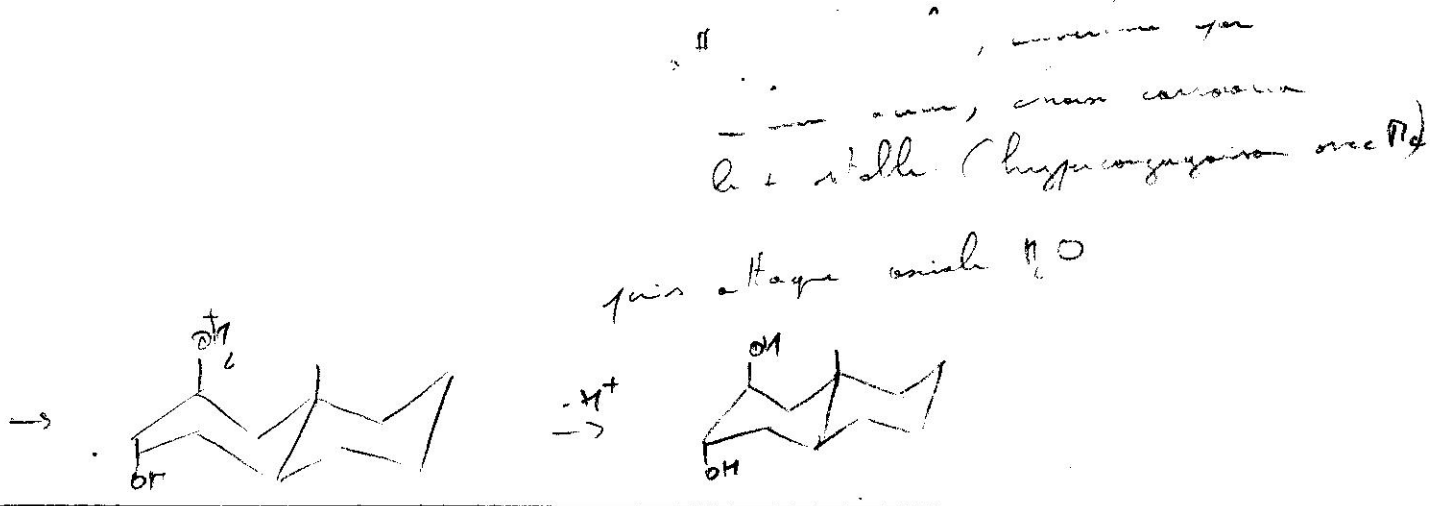
Produit **A**

Produit **B**



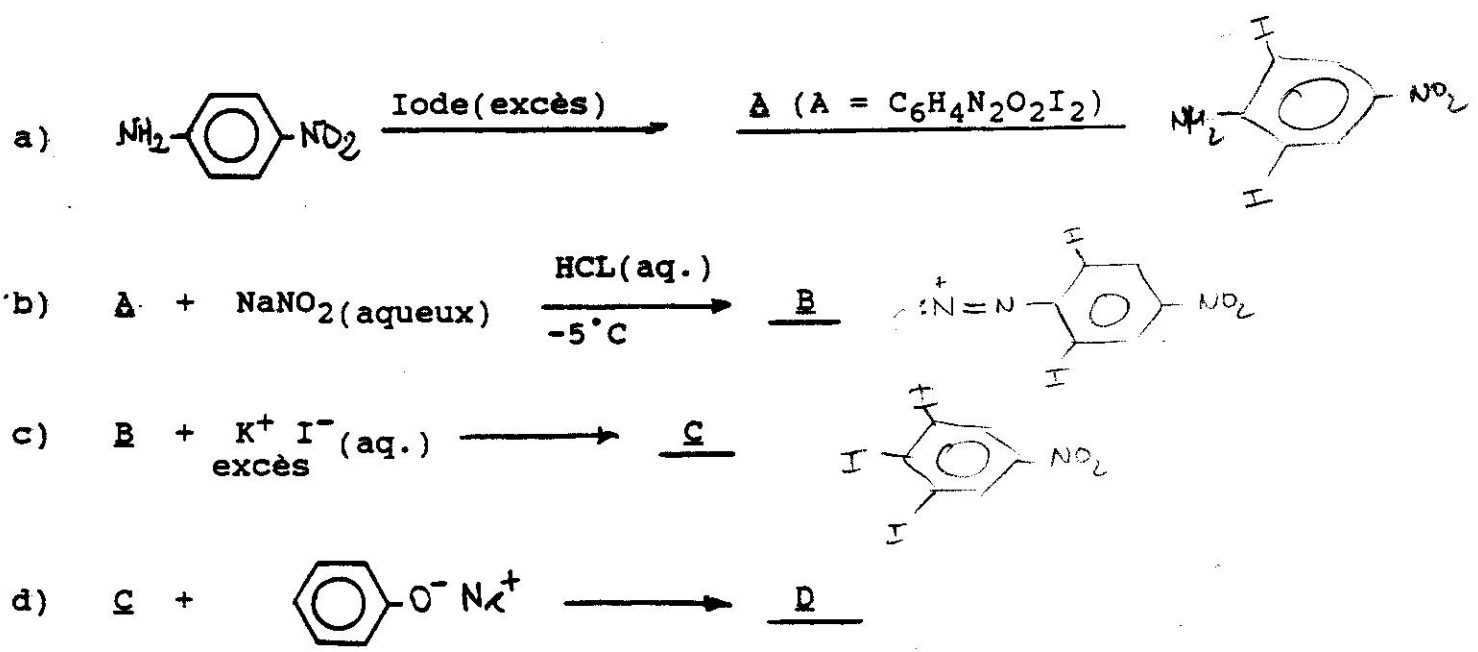
Question 1-b :

Interpréter d'après la formule stéréochimique de B, la réaction d'ouverture de l'époxyde (attaque axiale/équatoriale).



Question n° 2 (12 pts) :

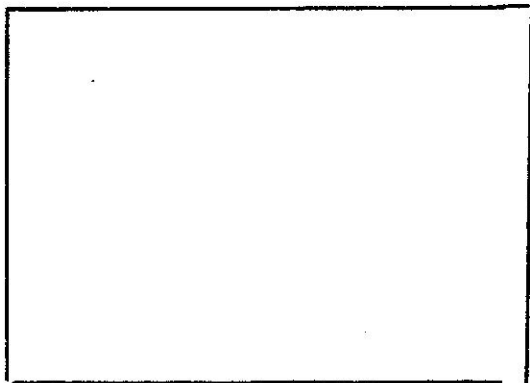
Soient les réactions suivantes :



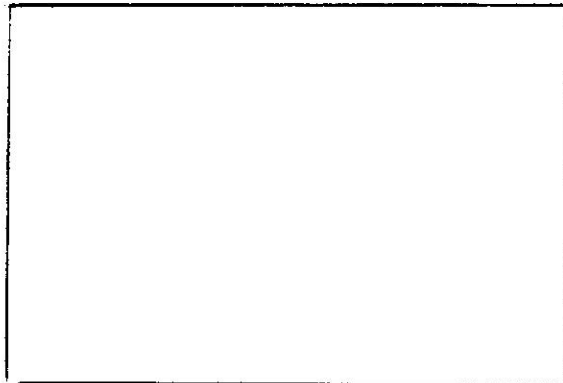
Question 2-a :

Donner les formules des produits A B C D

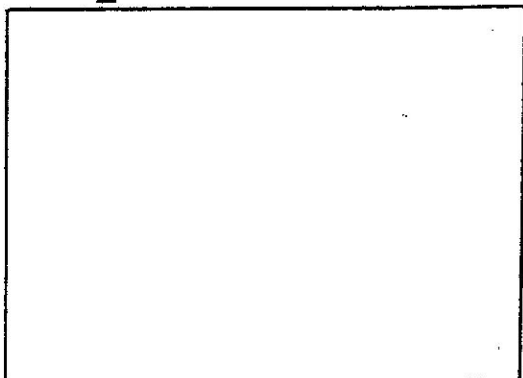
A



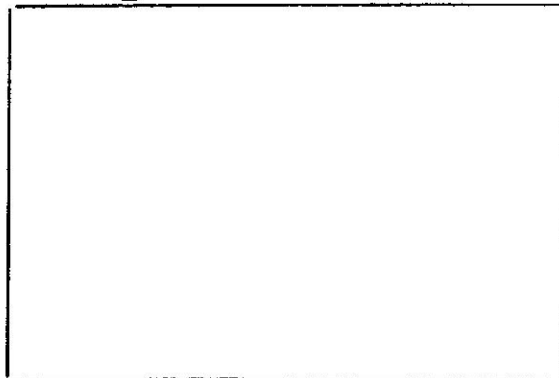
B



C



D

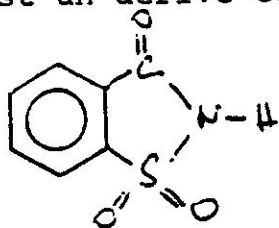


Question 2-b :

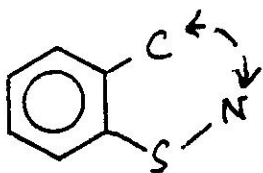
Justifier par les mécanismes réactionnels le fait que le produit D soit unique (pas d'isomère).

Question n° 3 (10 pts) :

La saccharine est un dérivé édulcorant du benzoisothiazole de formule

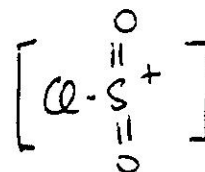


dont la synthèse repose sur le principe :



sachant que :

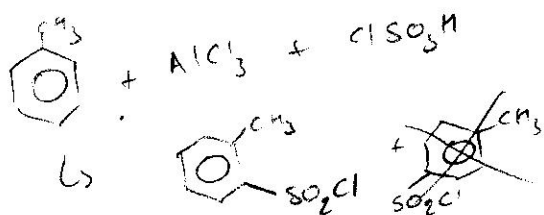
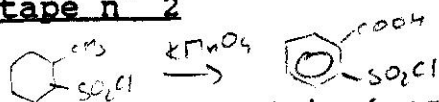
- $\text{Cl}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OH}$ réagit par l'entité électrophile



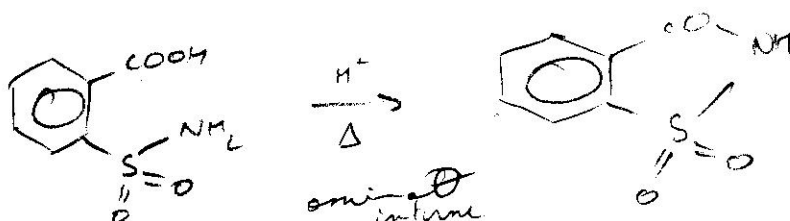
- $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$ est oxydable en $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ par KMnO_4 .

Question 3-a :

Donner un procédé de synthèse de la saccharine en 4 étapes à partir du toluène (tous réactifs organiques ou minéraux autorisés), faire un commentaire si une séparation d'isomères s'impose.

Etape n° 1Etape n° 3Etape n° 2

Commentaire : (si nécessaire)

Etape n° 4Question 3-b :

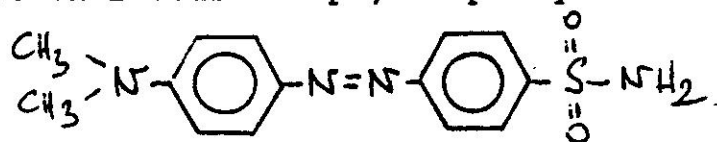
La saccharine conduit à la formation de sels (sodique par ex.) stables.

Donner une interprétation théorique de la formation de ce sel, et la ou les formules possibles de ce dernier.

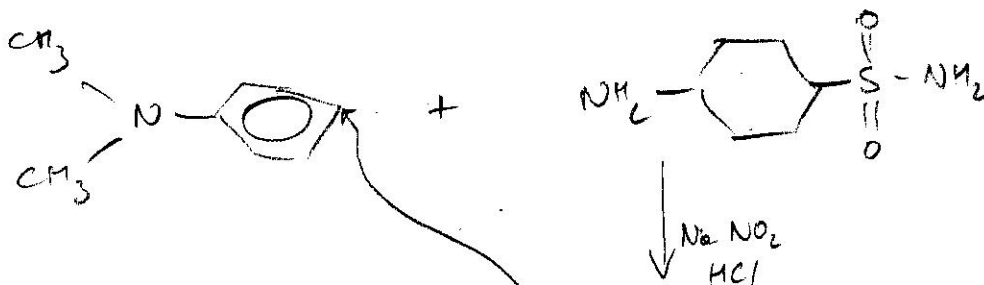
Question n°4 (6 pts)

Un médicament sulfamide possède la structure suivante :

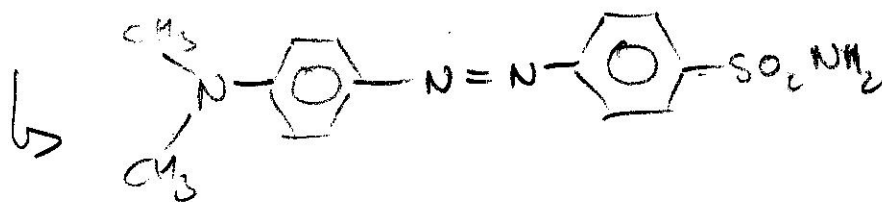
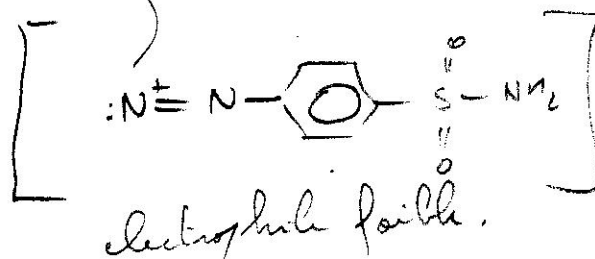
Quel matières lères utiliseriez-vous pour réaliser cette synthèse en 1 seule étape, et par quelle réaction ?



Matières lères



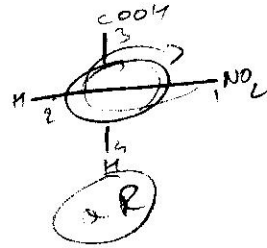
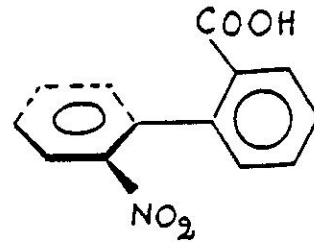
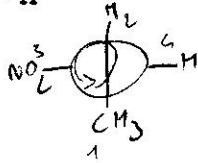
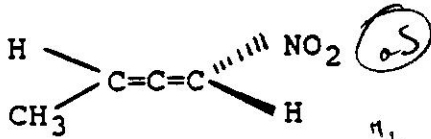
Réaction



Fin -

Question 1 : (2 poi

Utilisez la règle des séquences de Cahn, Ingold et Prelog pour nommer la configuration absolue des composés suivants :



Question 2 : (5points)

a) Indiquer la numérotation du dérivé (A) et représenter la molécule selon la conformation la plus stable.

Numérotation de (A)	Représentation spatiale de (A)

b) Indiquer la configuration des hydroxyles en utilisant la nomenclature α ou β .

17 β OH , 11 α OH

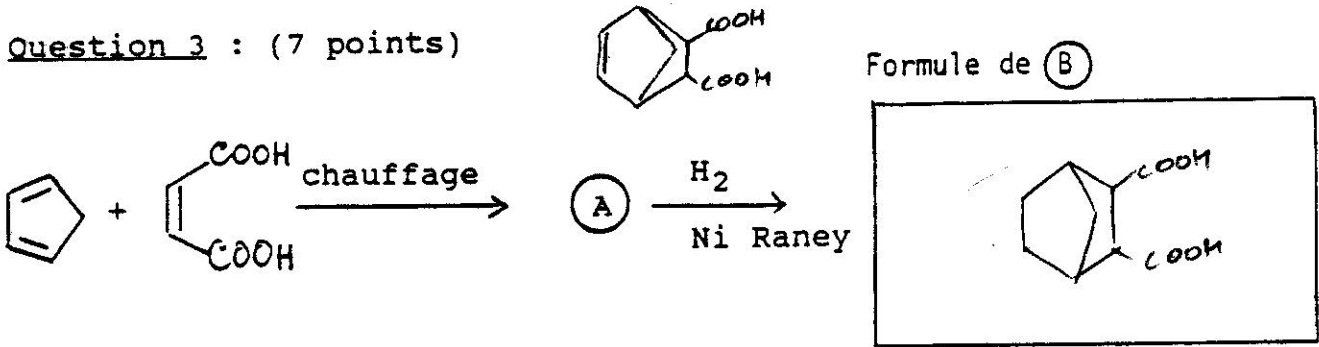
c) Indiquer le mode de jonction des cycles A, B, C et D.

A/B cis

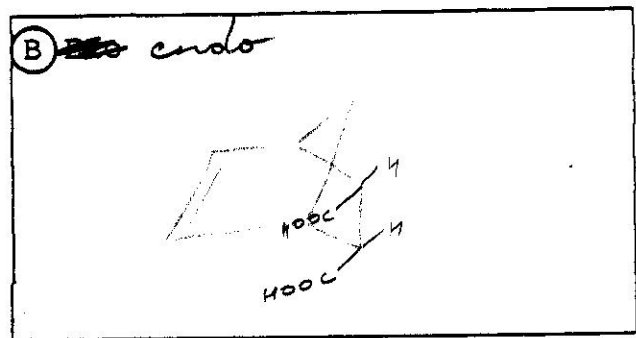
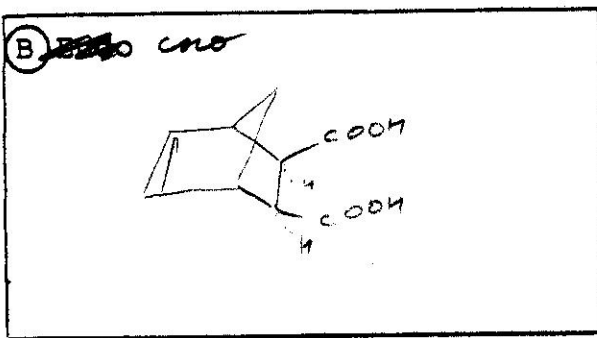
B/C trans

C/D trans

Question 3 : (7 points)



a) Donner la formule de (B) et représenter les configurations endo et exo.

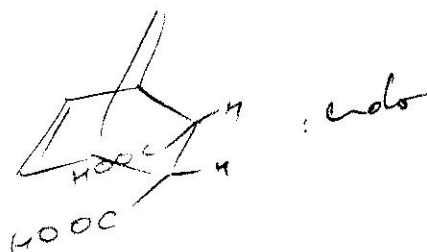


b) Quel est le nombre total de stéréoisomères possibles pour (B) ? Sont-ils susceptibles d'une activité optique ?

ϵ
pas active optique

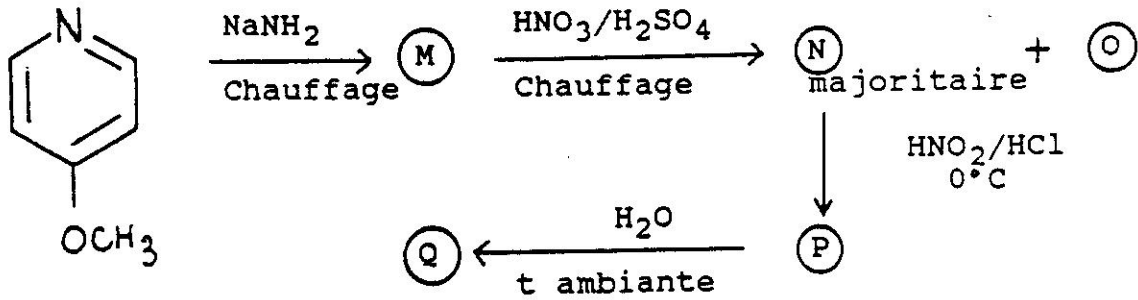
c) Quel est le type de réaction qui donne (A) ? Indiquer dans ce cas la configuration du stéréoisomère majoritaire de (A) . Justifier votre réponse.

Rx ends Alder

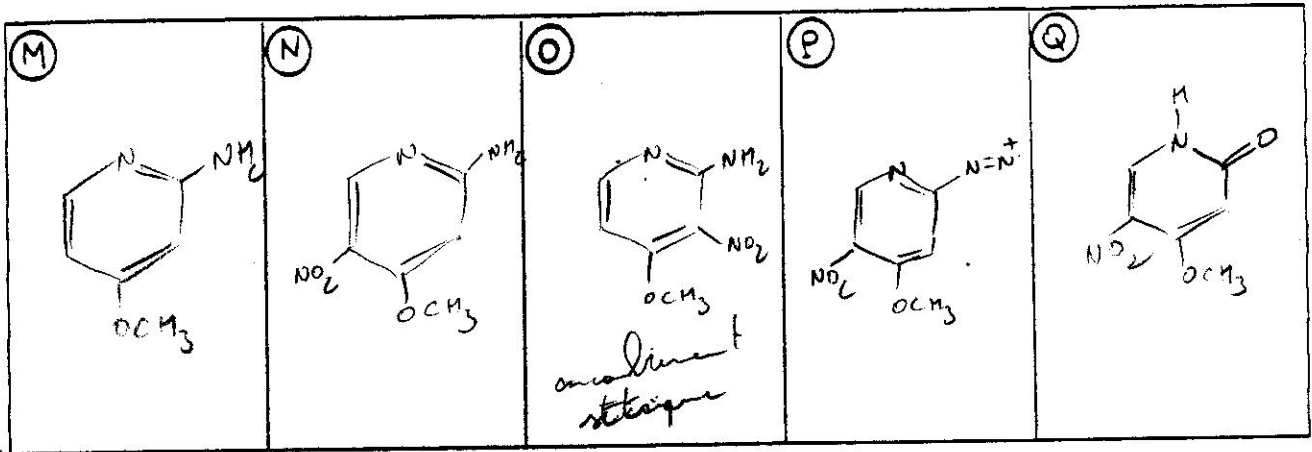


à deux orbitales p-orbitales - le diène et carbonyle du diacide.

Question 4 : (5 points)



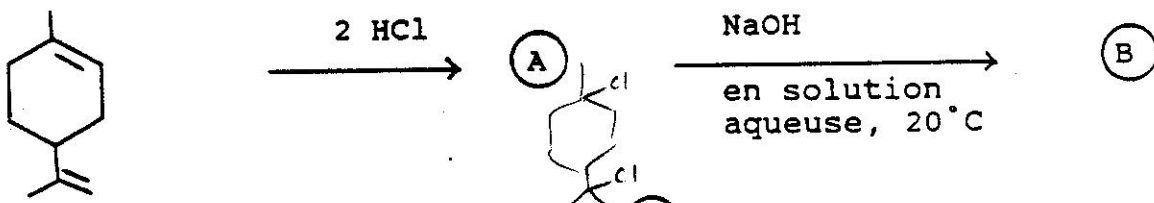
Donner les formules de :



La nitration de (M) est-elle plus facile ou plus difficile qu'avec la pyridine ? Justifier votre réponse.

plus facile, le noyau directeur de la pyridine est activé par NH₂ et OCH₃ mais on donne

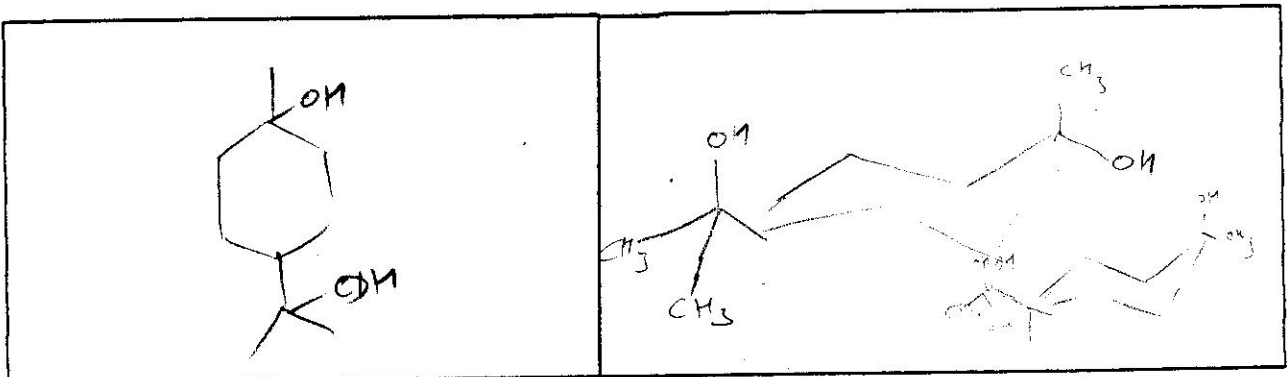
Question 5 : (5 points)



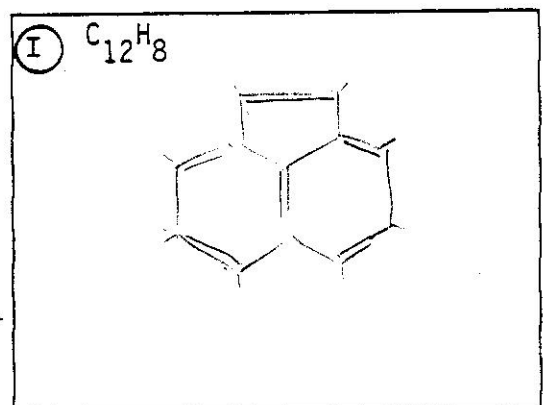
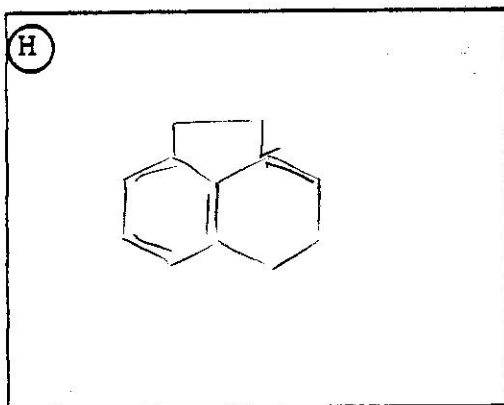
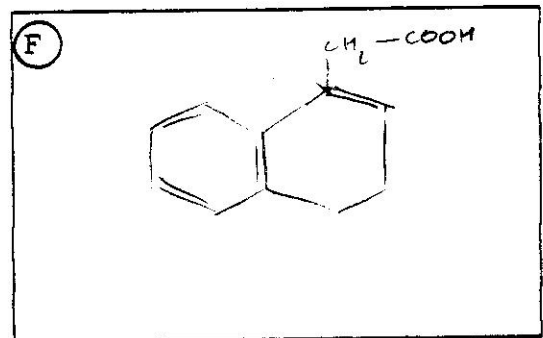
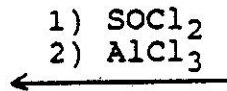
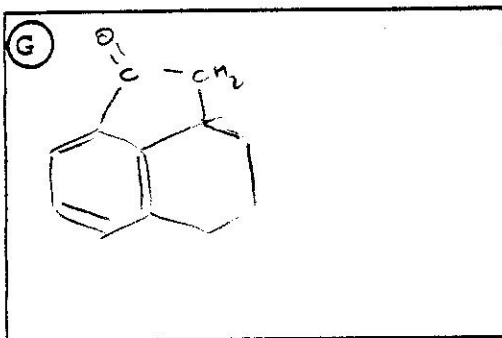
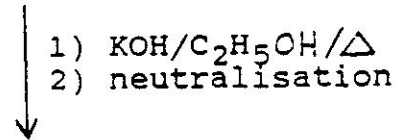
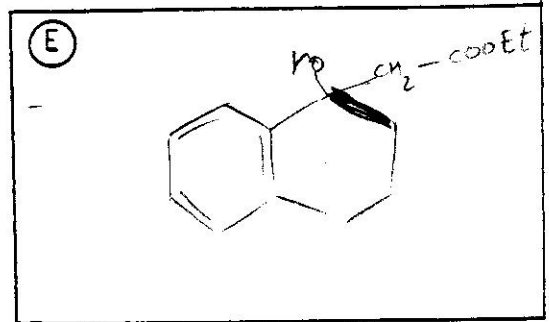
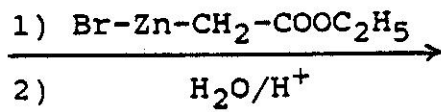
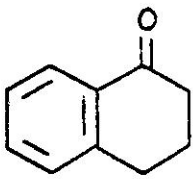
Représenter les stéréoisomères de (B) :

Formules planes

Formules spatiales selon la conformation chaise la plus stable



Question 6 : (6 points)



(I) est-il aromatique ? Justifier votre réponse.

π e⁻ délocalisés

NOM et Prénoms : _____
(en caractères d'imprimerie)

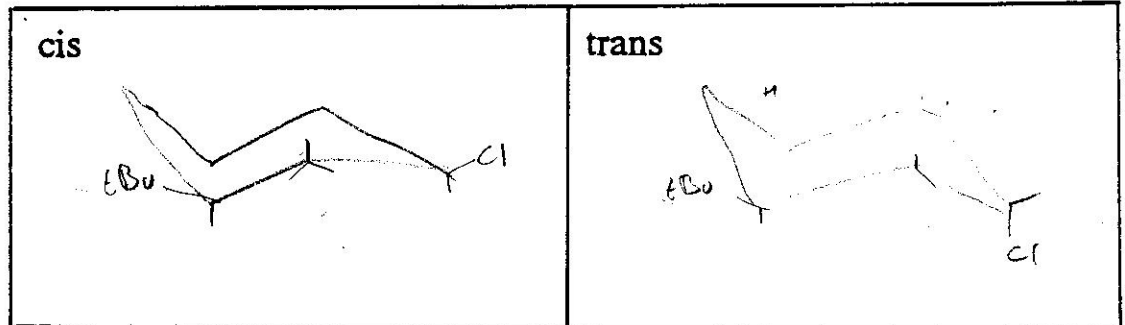
Epreuve de :

N° de place

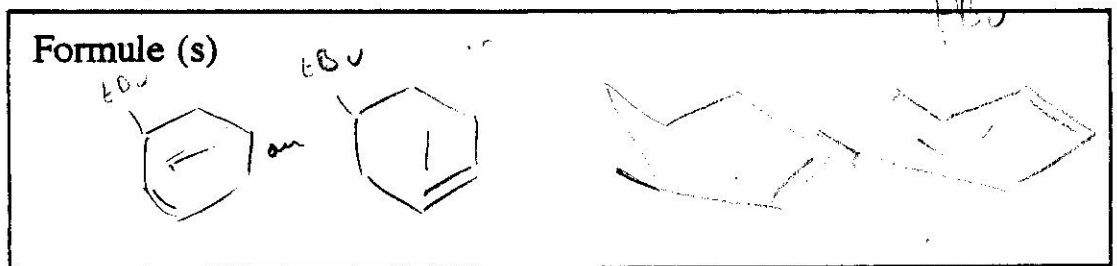
2^{ème} Année de Pharmacie
Epreuve de Chimie Organique (2^{ème} session)

Question 1 : (5 points)

a) Représenter en perspective la conformation chaise la plus stable des 1-chloro-3-tertiobutylcyclohexanes cis et trans.



b) L'isomère trans est traité par KOH concentré dans l'éthanol et à chaud. Indiquer la (les) formule (s) des produits de la réaction et justifier votre réponse.



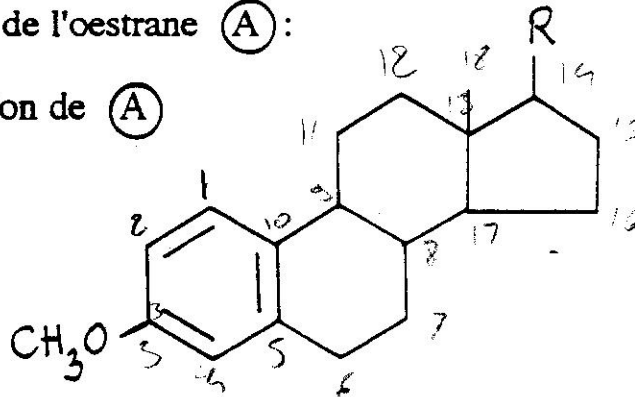
c) Qu'obtient-on dans les mêmes conditions à partir de l'isomère cis ?

rien, tBu bloque la
conformation -Cl axial pas
stable = 1,4-élimination
de l'isomère c.c.

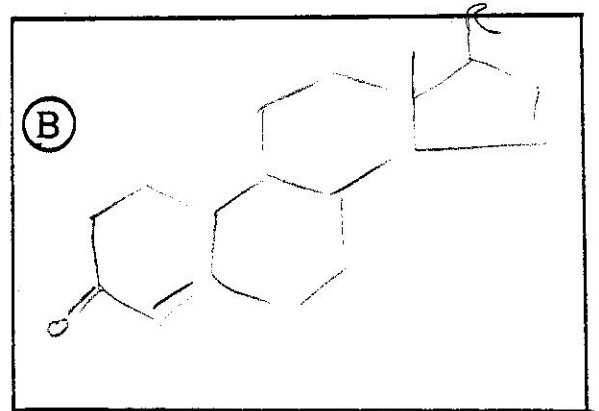
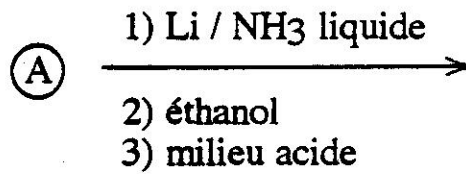
Question 2 : (3 points)

Soit le dérivé de l'oestrane (A) :

a) Numérotation de (A)

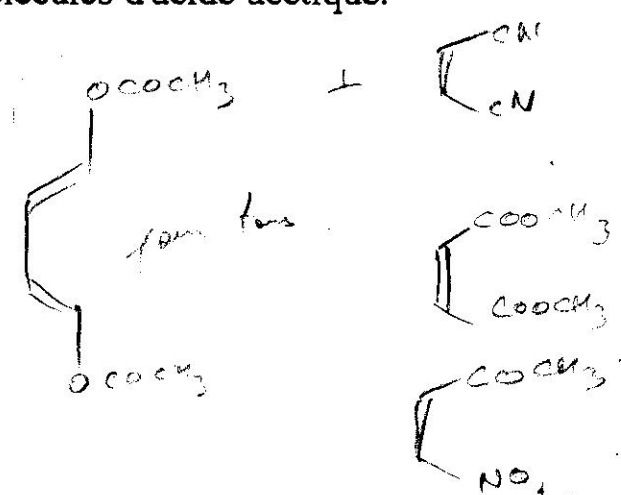
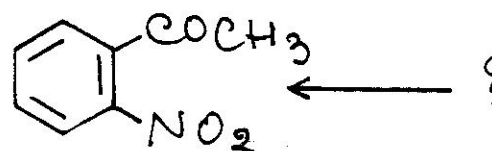
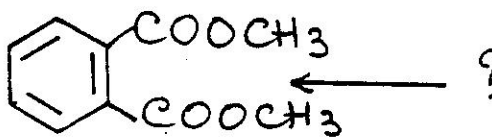
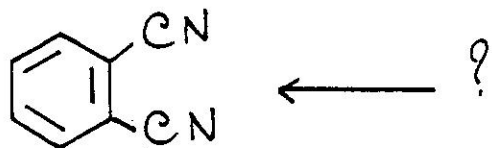


b) La réduction de Birch appliquée à (A) donne un dérivé (B).
Indiquer la formule de (B).



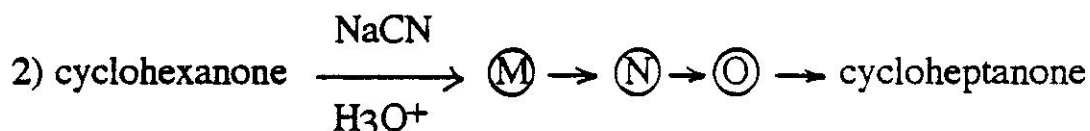
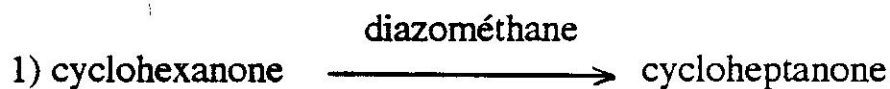
Question 3 : (4 points)

A partir de quels produits de départ peut-on préparer au moyen de la réaction de Diels-Alder les dérivés aromatiques ci-dessous, sachant que l'adduit intermédiaire élimine 2 molécules d'acide acétique.

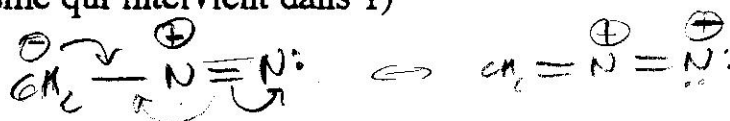


Question 4 : (10 points)

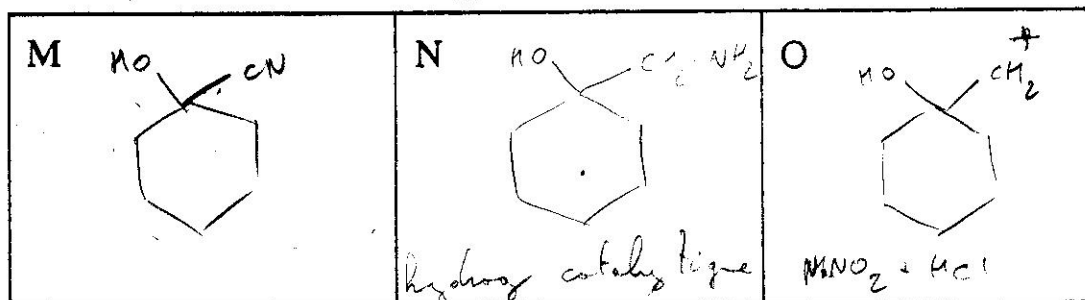
La cycloheptanone peut être préparée à partir de la cyclohexanone selon les méthodes suivantes :



a) Donner les formules mésomères du diazométhane et décrire le mécanisme qui intervient dans 1)



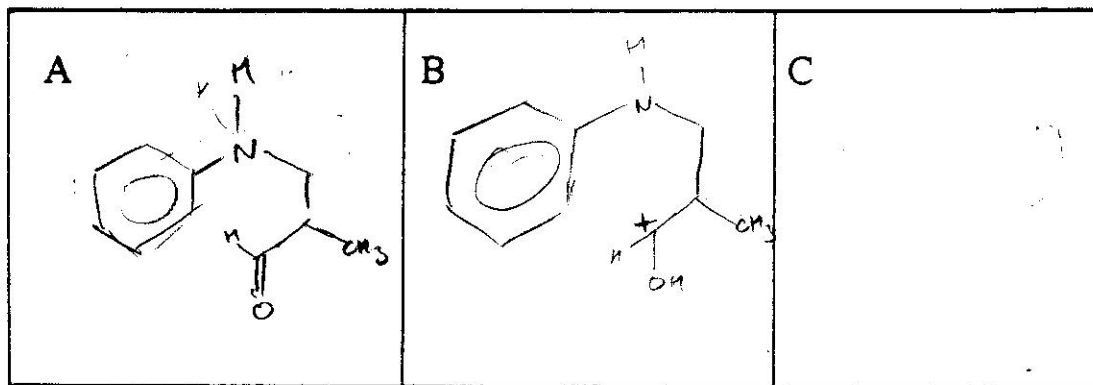
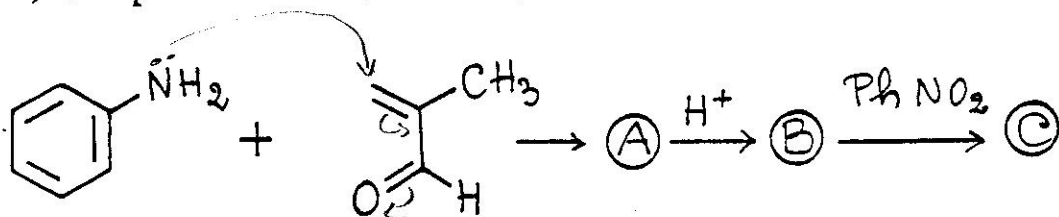
b) Donner les formules de (M), (N) et (O) :



c) Quelle est la meilleure des deux méthodes ? Justifier votre réponse.

Question 5 : (8 points)

a) Compléter les réactions suivantes :



b) Décrire le mécanisme de la réaction qui donne (A) :

c) Quel est le rôle du nitrobenzène dans la réaction (B) \rightarrow (C) ?

2ent/ Décrire le réarrangement conduisant à cet hétérocycle :

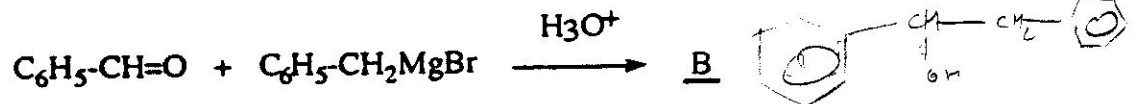
Question n°6:

La synthèse d'un médicament M fait intervenir les 4 réactions suivantes :

Réaction 1:



Réaction 2:



Réaction 3:



Réaction 4:



Déduire la formule de M de cet ensemble de réactions :

Ne rien écrire ici

Nom :

Prénoms :

(en caractères d'imprimerie)

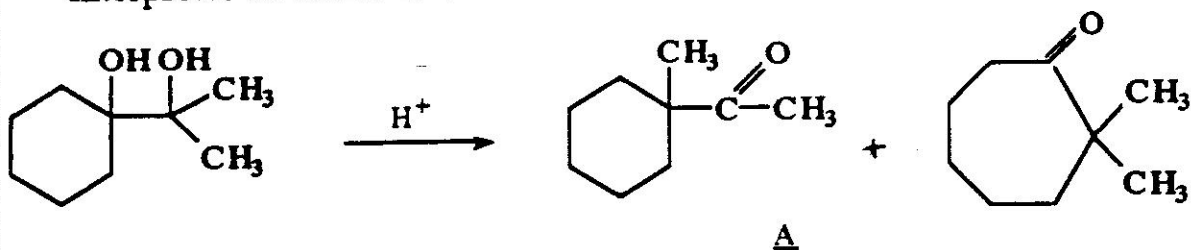
Epreuve de

Ne rien écrire ici

2ème Année de Pharmacie
Epreuve de Chimie Organique (Sept. 1992)

Question n°1 :

Interpréter en terme de mécanisme la réaction suivante :



a) Formation de A

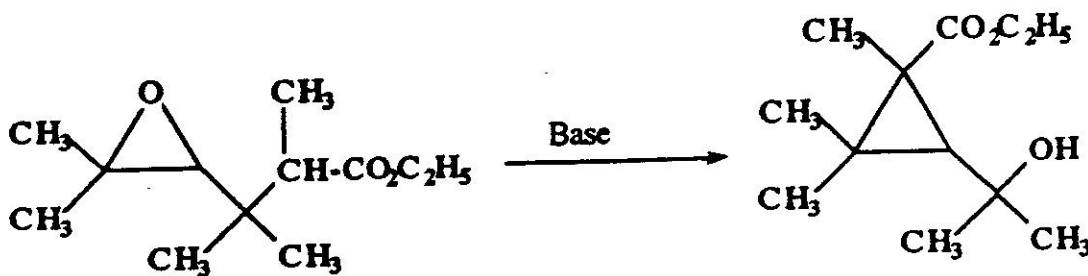
b) Formation de B

Note

Signature du correcteur :

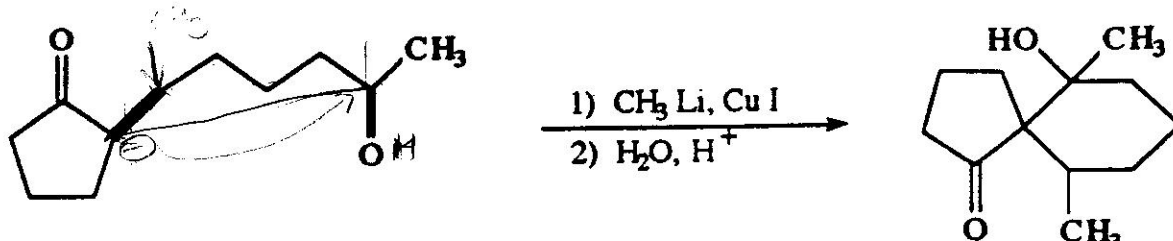
Question n°2 :

Interpréter en terme de mécanisme la réaction suivante :



Question n°3 :

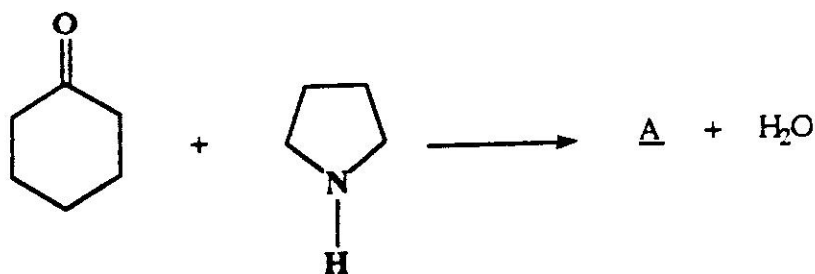
Interpréter en terme de mécanisme la réaction suivante :



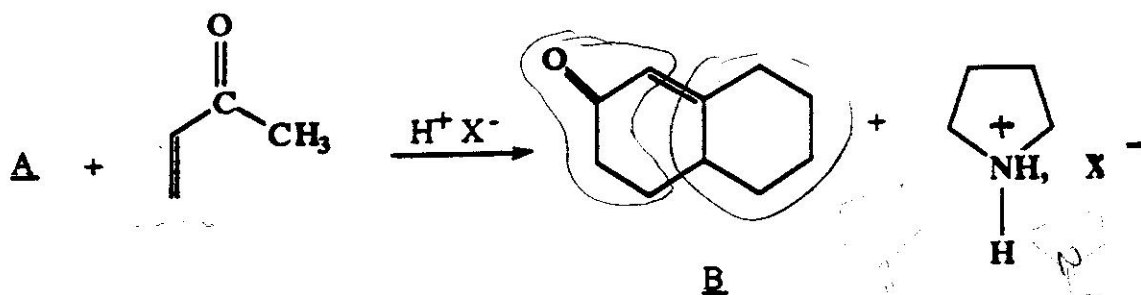
Question n°4 :

Soit la synthèse multiétape suivante :

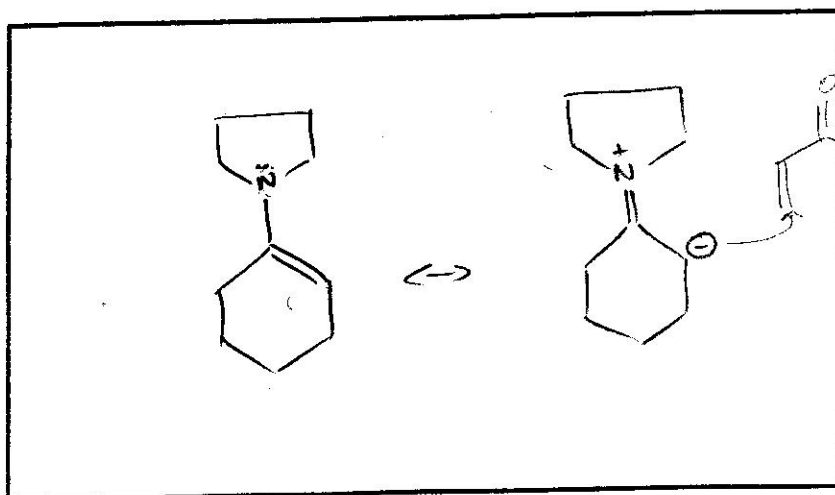
Etape 1 :



Etape 2 :



a) Donner la formule du produit A

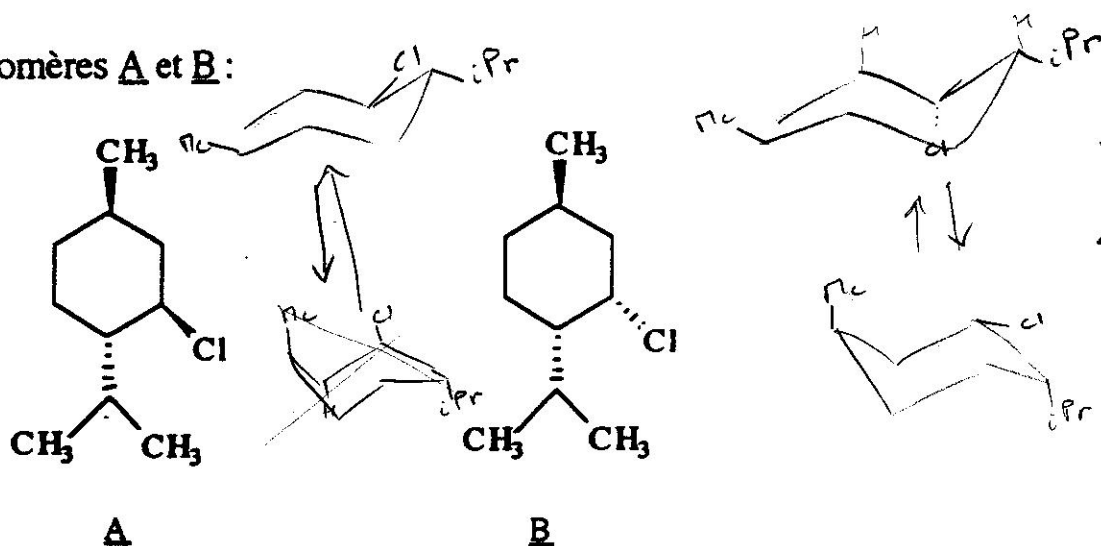


b) Interpréter en terme de mécanisme réactionnel la formation de A :

c) Décrire de façon détaillée les réactions et mécanismes de l'étape 2

Question n°5 :

Soient les 2 stéréoisomères A et B :



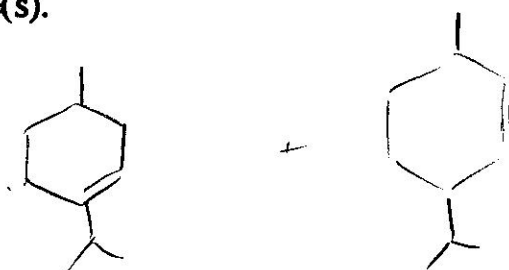
sur lesquels on effectue une réaction d'élimination E₂ :

a) Donner la description des équilibres conformationnels de A et B :

b) Appliquer sur A le mécanisme de la réaction E₂ et indiquer la structure du (ou des) produit(s) formé(s).



c) Appliquer sur B le mécanisme de la réaction E₂ et indiquer la structure du (ou des) produit(s) formé(s).



2ème Année

EPREUVE DE SEMIOLOGIE

JUIN 1991

I - La croissance tumorale (1 page maximum)

II - Cet homme, fumeur durant 30 ans, fréquente régulièrement votre officine et présente des crises d'angor bien stabilisées par son traitement médical. Ce matin, il vous dit que son traitement ne l'a pas soulagé d'une douleur thoracique constrictive différente de l'habitude. Il a vomi son petit déjeuner. Il est très agité. Il n'a pas de fièvre.

1. - Quel est le diagnostic le plus probable ?
2. - Quels sont les signes fonctionnels décrits dans l'observation ?
3. - Quels signes fonctionnels allez-vous rechercher ?
4. - Quels sont les signes généraux notés dans l'observation ?
5. - Quels sont les facteurs de risque cardiovasculaire ?
6. - Quelles sont les différentes modalités évolutives de l'angor ?

(1 feuille maximum)

Septembre 91

- 1) Signes généraux fonctionnels et physiques.
- 2) Aspect sémiologique d'une douleur thoracique d'origine Cardio-vasculaire.

DEUXIEME ANNEE

SEMIOTOLOGIE

=====

MAI 1992

UNE JEUNE FILLE DE 18 ANS SE PRESENTE A L'OFFICINE
POUR VOUS DECRIRE LA SCENE SUIVANTE :
LA VEILLE AU SOIR, VERS 23 HEURES, ELLE A EU DU MAL A RESPIRER,
AVEC UNE RESPIRATION BRUYANTE ACCOMPAGNEE D'ANGOISSE.
CETTE DIFFICULTE A RESPIRER A DURE ENVIRON UNE DEMI-HEURE ET
S'EST TERMINEE PAR UNE EXPECTORATION BLANCHE TRANSLUCIDE.
CE MATIN ELLE VA PARFAITEMENT BIEN; ELLE N'A PAS DE TEMPERATURE;
SON POIDS ET SA TAILLE SONT NORMAUX.

- 1) QUEL EST LE TERME APPROPRIE POUR DESIGNER LA DIFFICULTE
A RESPIRER ?
- 2) QUELS SONT LES SIGNES GENERAUX NOTES DANS L'OBSERVATION ?
- 3) QUELS SONT LES SIGNES FONCTIONNELS NOTES DANS L'OBSERVATION ?
- 4) QUE CHERCHEZ-VOUS SPECIFIQUEMENT DANS LES ANTECEDANTS DE
CETTE JEUNE FILLE ET/OU DE SES PARENTS ?
- 5) QUEL EST LE DIAGNOSTIC LE PLUS PROBABLE ?
- 6) SI VOUS PRATIQUIEZ L'E.F.R. (EXPLORATION FONCTIONNELLE
RESPIRATOIRE) SUR LE CHAMP QUEL SERAIT SON RESULTAT ?
- 7) QU'EST CE QUE L'E.F.R. AURAIT MONTRE AU MOMENT DE
LA CRISE ?
- 8) QUE CONSEILLEZ-VOUS A CETTE JEUNE FILLE EN MATIERE
D'HYGIENE DE VIE ?

DEUXIEME ANNEE

Le tirage au sort sera effectué au début de l'épreuve, dans l'Amphithéâtre, en présence des étudiants, une question dans la liste n° 1, une question dans la liste n° 2 et une question dans la liste n° 3

Les trois questions sont notées sur 20. Traiter les 3 questions à la suite les unes des autres.

LISTE I

1. La photophosphorylation cyclique
2. Les pigments des chloroplastes - Schéma moléculaire d'un quantasome
3. La photophosphorylation non cyclique
4. La captation de l'énergie lumineuse par les pigments.
5. Décrivez l'expérience de Calvin et donnez le schéma biogénétique
6. Biogénèse d'un hétéroside végétal, vous supposerez que la partie aglycone a déjà été synthétisée. Précisez quel intérêt peut présenter cet hétéroside.
7. Schéma donnant la localisation des activités biochimiques dans le chloroplaste.
8. Biogénèse du saccharose chez le végétal, vous donnerez dans un premier temps sa formule. Vous préciserez également ses fonctions chez le végétal.
9. Formule et biogénèse d'un polysaccharide non ramifié chez un végétal supérieur.
10. Formule et biogénèse d'un polysaccharide ramifié chez un végétal supérieur.
11. Donnez la définition d'un hétéroside chez le végétal. Indiquez les différents types d'hétérosides rencontrés. Prenez des exemples.

LISTE II

12. Biogénèse de la nicotine : localisation et schéma biogénétique.
13. Etat naturel et localisation des alcaloïdes.
14. Classification des alcaloïdes rencontrés chez les végétaux.
15. Localisation de la biogénèse des alcaloïdes : expériences réalisées.
16. Biogénèse des alcaloïdes tropanoliques des Solanacées : schéma biogénétique uniquement.
17. La voie de l'acide shikimique chez le végétal : schéma uniquement.
18. Définition des alcaloïdes. Précisez ensuite les rôles de ces alcaloïdes chez les végétaux.
19. Les intérêts de la voie de l'acide shikimique pour le végétal.
20. Biogénèse du noyau benzénique par le végétal à partir de fragments acétate. Y a-t-il possibilité de synthétiser aussi, en utilisant en partie cette voie, d'autres composés : lesquels ?
21. Biogénèse des alcaloïdes de la famille de la morphine chez le pavot. Schéma uniquement. Y a-t-il une application possible de ces connaissances fondamentales ?
22. Biogénèse des alcaloïdes de l'ergot de Seigle. La connaissance de ce schéma biogénétique présente-t-elle un intérêt sur le plan pratique ?

LISTE III

23. Schéma donnant la biogénèse et les filiations entre les différents flavonoïdes rencontrés chez les végétaux
24. Donnez le schéma biogénétique de l'unité de base des isoprénoïdes des végétaux.
25. En supposant que le végétal a déjà synthétisé l'unité de base l'I.P.P. donnez le schéma permettant de synthétiser tous les isoprénoïdes connus chez les végétaux.

26. Précisez les fonctions et l'intérêt des monoterpènes, sesquiterpènes et diterpènes chez les végétaux et sur le plan des applications.
27. Précisez les fonctions et l'intérêt que présentent les diterpènes, les triterpènes, les tétraterpènes et les polyterpènes chez les végétaux et sur le plan des applications.
28. Définissez ce que l'on entend par hétéroside cyanogénétique. Précisez ensuite leur répartition dans le règne végétal. Donnez enfin la biogénèse.
29. Décrivez le catabolisme des hétérosides cyanogénétiques en prenant pour composé de départ : l'amygdalosite. Précisez ensuite l'intérêt de ces composés.
30. Les rôles des flavonoïdes. Ces composés présentent-ils un intérêt pharmaceutique ?
31. Les polyols des végétaux.
32. La vitamine C chez les végétaux supérieurs. Répartition, structure, biogénèse.
33. La vitamine C : structure, répartition, intérêts pour le règne végétal et pour l'homme.
34. L'auxine - Biogénèse, catabolisme, fonctions
35. Donner 3 hormones de synthèse. Préciser ensuite leurs fonctions et leurs intérêts chez le végétal.

1) En utilisant la formule de Ricci $pK = 8,0 - q(9,0) + m(4,0)$ Calculer le pK de l'acide perxénique :	1 point
2) Le bromure d'iode donne lieu à une réaction d'hydrolyse, écrivez la :	1 point
3) L'oxyde de Xe(VI) est un oxydant puissant, il peut oxyder par exemple les bromures en perbromates. Ecrire la réaction :	1 point
4) Le fluorure d'hydrogène attaque le verre par réaction avec la silice. Ecrivez la réaction qui se déroule en milieu deshydratant :	1 point
5) La polarisabilité d'un atome a la dimension d'un volume. Pourquoi ?	1 point
6) Ecrire la réaction du difluorure de xénon sur les ions iodures :	0,5 point
7) Dans la famille des halogènes la réactivité plus grande du F est liée à la mise en oeuvre de 3 types d'énergie :	1,5 point
1) 2) 3)	
8) L'électronégativité d'un élément est liée : 1) à sa position dans la classification périodique 2) à la longueur de la liaison qu'il contracte 3) à son degré d'oxydation 4) à la structure de la molécule formée Un seul couple de réponses exact [] []	0,5 point
9) A partir de ce que vous savez de l'influence de la taille des ligands et des hôtes sur la stabilité des complexes, qui va donner avec le Lanthane (Z = 57) les complexes les plus stables I ⁻ / Br ⁻ / Cl ⁻ ou F ⁻ ?	0,5 point
10) Les variations d'enthalpie d'ionisation des halogénures d'hydrogène dissous peuvent être calculés en mettant en oeuvre un cycle de Born-Haber. Quelles en sont les composantes ? 	1,5 point

- | | |
|--|-----------|
| 11) Lorsque l'on fait passer du fluor sur une solution contenant des ions OH^- , il se forme une entité moléculaire appelée : | 1 point |
| 12) Donner la formule de la forme stable de l'oxyde de chlore au degré(IV) : | 0,5 point |
| 13) Ecrire la réaction de l'eau sur cette molécule : | 1 point |

14) Dans la famille des oxo-acides des halogènes, la charge périphérique diminue quand :

- 1) le degré d'oxydation de l'atome central augmente
- 2) le degré d'oxydation de l'atome central diminue
- 3) le numéro atomique de l'atome central augmente
- 4) le numéro atomique de l'atome central diminue

Un seul couple de réponses exact [] []

15) Qu'est-ce qui explique la valeur élevée du potentiel du système $\text{I}_{(\text{VII})} / \text{I}_{(\text{V})}$ 1 point

16) Le fluorure d'hydrogène est préparé par double décomposition entre un fluorure de calcium et de l'acide sulfurique. Quelle est l'étape suivante de sa préparation : 1 point

17) Le fluorure d'hydrogène donne lieu à une réaction d'autoprotolyse. Ecrivez la : 1 point

.....

18) Les énergies d'interaction très faibles des dérivés organiques perfluorés sont liées 0,5 point

- 1) à la longueur des liaisons C-F
- 2) à leur énergie de solvatation
- 3) à une densité électronique périphérique faible
- 4) à une densité électronique périphérique élevée

Un seul couple de réponses exact [] []

19) L. Pauling a montré que (toutes choses égales par ailleurs) la taille d'un ion est inversement proportionnelle à sa charge nucléaire effective. 4 point

Calculer dans le cas du fluorure de sodium le rayon de chacun des ions sachant que leur distance est mesurée par

$$r_0 = r^+ + r^- = 231 \text{ pm.}$$

Les règles de calcul des charges nucléaires effectives donnent pour des électrons appartenant à des orbitales ns ou np des contributions de :

- 0,35 pour des électrons de couche n
- 0,85 pour des électrons de couche n-1
- 1 pour des électrons de couche n-2

<u>Question n° 1 :</u>	0,5 point
Quel est le nom de la molécule Cl_2O_7 ?	
Ecrire sa formule développée :	0,5 point
Ecrire la réaction qu'elle donne avec l'eau :	1 point
<u>Question n° 2 :</u>	0,5 point
<p>Le rayon de l'hydrogène ionisé une fois a pour ordre de grandeur :</p> <p>a) $1 \cdot 10^{-3}$ pm b) $1 \cdot 10^{-1}$ pm c) 1 pm d) $1 \cdot 10^1$ pm e) $1 \cdot 10^2$ pm</p> <p>1 seule réponse exacte []</p>	
<u>Question n° 3 :</u>	1 point
Le Magnésium est obtenu par traitement à température élevée de la Dolomite par le Silicium. Ecrivez la réaction :	
<u>Question n° 4 :</u>	1 point
D'après ce que vous savez des règles de prévision de solubilité des composés ioniques, quel doit être l'halogénure de Rubidium le plus soluble ?	
<u>Question n° 5 :</u>	2 points
La forme la plus abondante du Calcium sur la terre est le Carbonate. Un traitement thermique puis aluminothermique permet d'obtenir le métal. Ecrire les réactions.	
<u>Question n° 6 :</u>	1 point
Si l'on chauffe du Radium en présence d'oxygène, quel doit être le composé principalement formé ?	

Question n° 7 :

1 point

Donner la formule du Coronand : 12 couronne 4

Question n° 8 :

1 point

Quelle est la définition de l'énergie d'ionisation ?

Question n° 9 :

1 point

L'affinité électronique des éléments diminue quand Z augmente, sauf pour ceux de la deuxième période. Pourquoi ?

Question n° 10 :

1 point

Les hydrures sont des bases particulièrement fortes. Montrez le en écrivant leur réaction sur l'eau :

Question n° 11 :

1 point

On peut dire que l'air est un mélange ternaire de :

- a) $O_2 / N_2 / He$
- b) $O_2 / N_2 / Ne$
- c) $O_2 / N_2 / Ar$
- d) $O_2 / N_2 / Kr$
- e) $O_2 / N_2 / Xe$

1 seule réponse exacte []

Question n° 12 :

2 points

Les énergies de première ionisation des cinq premiers alcalino-terreux sont par valeurs croissantes

0,50 - 0,55 - 0,60 - 0,74 et 0,90 $MJ.Mol^{-1}$.

Rendre à chacun de ces éléments sa valeur exacte.

.....
.....

Question n° 13 :

1 point

A l'hexafluorure de Xénon correspond une hybridation sp^3d^3 de cet élément. Proposez une formule développée de cette molécule

Question n° 14 :

1 point

Sur notre planète les éléments ayant un $Z < 26$ sont plus abondants. Citer deux types d'exceptions :

1)

2)

Question n° 15 :

1,5 point

Quel est le degré d'oxydation de l'iode dans le tribromure d'Iode ?

Quels sont les composés formés lors de sa réaction d'hydrolyse?

.....

Question n° 16 :

1 point

Avec quel élément l'Aluminium doit-il présenter les plus grandes analogies diagonales ?

.....

Question n° 17 :

1 point

Le tétrafluorure de Xénon subit dans l'eau une réaction de dismutation. Ecrivez-la.

.....

CHIMIE MINERALE

1ère SESSION - JUIN 1989

- 1 -

1) Lorsque l'on fait agir du chlore à température élevée sur du thallium il se forme :

1 point

Tl Cl ₁	Tl Cl ₂	Tl Cl ₃	Tl Cl ₄	Tl Cl ₅
--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

Une seule réponse exacte :

2) Le Ca peut servir à préparer le K à l'aide de quelle réaction ?

1 point

.....

3) La variation d'enthalpie de la réaction de Al sur l'oxygène est particulièrement élevée (- 1,67 MJ mol⁻¹). En déduire la réaction qui se déroule à haute température entre ce métal et le trioxyde de difer :

1 point

.....

4) Les verres résistant aux chocs thermiques associent les silicates aux

1 point

Leur existence est un exemple d'analogie

5) L'insolubilité du phosphate d'aluminium est très grande. Donner deux conséquences de ceci dans le domaine de la thérapeutique et de la physiologie :

1 point

.....
.....
.....

6) Montrer que l'oxyde et le dioxyde d'azote peuvent servir de support à une destruction catalytique de l'ozone :

1,5 point

.....
.....
.....

.../...

7) Si l'on compare les rayons ioniques des deux premières terres rares La (57) Ce (58), les différences sont minimes. Par contre elles sont grandes entre les ions du Cs (55) et du Ba (56). Pourquoi ?

1 point

.....

8) Les énergies de 1ère et 2ème ionisation du Li et du Be sont par valeurs croissantes 520, 899, 1758 et 7297 KJ mole⁻¹ : Complétez le tableau suivant :

1 point

	1ère ionisation	2ème ionisation
Li
Be

9) Les éléments IIIb lorsqu'ils réagissent avec le soufre donnent un composé de formule M₂S₃ sauf un, lequel ?
Formule du composé formé :

1 point

10) L'acide hexa-oxo-dithio-disulfurique est un exemple de caténation d'un élément VIb, donner sa formule :
.....

1 point

11) Donner des exemples d'entités moléculaires des degrés d'oxydation positifs de l'oxygène et du soufre :
.....
.....

1 point

12) Lorsque l'on fait brûler du magnésium dans l'air il se forme deux composés. Quels sont-ils ?
.....

1 point

13) Le calcium est soluble dans NH₃ ; en solution diluée les deux espèces chargées présentes sont :
..... et

1 point

14) Le comportement des carbures d'aluminium et de beryllium sur l'eau est un exemple d'analogie diagonale. Ecrivez cette réaction pour l'un deux :
.....

1 point

15) L'aptitude d'un métal sous forme d'ion à former des composés complexes est liée : 1 point

- 1) à sa charge
- 2) à son rayon
- 3) à l'inverse de son rayon
- 4) à l'inverse de sa charge
- 5) au nombre de ses électrons périphériques

Un seul couple de réponses exact :

--	--

16) Un adduit macrocyclique est formé d'une entité macrocyclique appelée et d'un ion appelé 1 point

17) Ecrire la réaction du calcium sur l'éthanol : 1 point
.....

18) Ecrire la réaction du superoxyde de potassium sur l'eau : 1 point
.....

19) Le brome donne un cycle catalytique de destruction de l'ozone impliquant le degré zéro et le degré II de cet élément, exactement semblable à celui mis en évidence pour le chlore : 1,5 point

.....
.....
.....

CHIMIE MINERALE

1ère SESSION - JUIN 1990

- 1 -

1) En utilisant les règles de Slater, calculer la charge nucléaire effective du potassium.

Les contributions des électrons de couche n sont de 0,35

Les contributions des électrons de couche n-1 sont de 0,85

Les contributions des électrons de couche n-2 sont de 1.

.....
.....
.....
.....

1 point

2) Le fluor est peu abondant dans le milieu naturel.

1) parce que Z est impair

2) parce que Z est faible

3) parce qu'il n'existe qu'un seul isotope naturel

4) parce sa masse n'est pas multiple de 4

Un seul couple de réponses exact

1 point

3) Les réactivités de l'oxygène et du soufre avec les alcalins sont très parallèles. Quels sont les dérivés binaires formés par le soufre avec le rubidium ?

.....

1 point

4) Parmi les traductions des analogies diagonales entre le beryllium et l'aluminium, le comportement de leurs carbures avec l'eau est très exemplaire. Ecrivez l'une des deux équations correspondantes:

.....

1 point

5) Quelle réaction donne le tétr oxyde de dichlore avec l'eau ?

.....

1 point

6) Ecrire la réaction des iodures sur les iodates en milieu acide :

.....

1 point

.../...

7) Les énergies de 1ère ionisation des éléments de la 2ème période sont dans l'ordre croissant des valeurs (en M.J. mole⁻¹)

1 point

0,52	0,80	0,90	1,08	1,31	1,40	1,68	2,08

Notez en dessous le symbole de chacun des éléments.

8) Bien que l'affinité électronique de l'hydrogène soit de 73 K.J. mole⁻¹. Les hydrures ioniques se forment essentiellement avec les alcalins et les alcalins-terreux (AT). Pourquoi ?

1 point

.....
.....

9) Les rayons ioniques des 3 premiers alcalins et des 3 premiers AT sont dans l'ordre croissant des valeurs en pm 32 - 65 - 72 - 99 - 99 - 132. Compléter les tableaux ci-dessous :

1 point

ALCALINS	

ALCALINO-T	
Mg	65

10) Alors que le brome et l'iode ont des énergies de dissociation inférieures à celles du chlore, ils sont cependant moins oxydants que celui-ci. Pourquoi ?

1 point

.....
.....

- 11) Les températures d'ébullition des halogènes passent de $- 188^{\circ}\text{C}$ pour le Fluor à $+ 183^{\circ}\text{C}$ pour l'iode ?
Indiquer la grandeur physique en cause, dont la variation explique ces valeurs :
.....
.....
- 12) Pour les halogénures d'hydrogène, les mêmes températures d'ébullition passent de $- 50,9^{\circ}\text{C}$ pour l'iodure, à $19,5^{\circ}\text{C}$ pour le fluorure. Quelle est l'explication de ce phénomène ?
.....
.....
- 13) La première synthèse du brome au degré (VII) a utilisé le pouvoir oxydant de difluorure de xénon sur un hypobromite. Ecrire la réaction.
.....
- 14) Des mesures d'ionisations successives montrent une discontinuité importante dans leur croissance entre les valeurs 7 et 8. Peut-on en conclure qu'il s'agit :
1) du fluor ?
2) du chlore ?
3) du brome ?
4) de l'un quelconque de ces éléments ?
5) d'aucun de ceux-ci ?
Une seule réponse exacte []
- 15) Ecrire la réaction de préparation de l'hydrogène à partir du tétrahydruro aluminate de Li
.....
- 16) Le chlorure de brome lorsqu'il est dissout dans l'eau s'hydrolyse. Ecrire la réaction :
.....

1 point

1 point

1 point

1 point

1 point

1 point

17) D'après la structure électronique du Zn, son affinité électronique vous semble-t-elle devoir être :

1 point

- 1) Voisine de celle du Ca ?
- 2) Nettement plus basse ?
- 3) Nettement plus élevée ?

Une seule réponse exacte []

18) Ecrire la réaction du superoxyde de césium sur l'eau :

1 point

.....

19) Les températures de décomposition des carbonates des trois premiers alcalino-terreux sont dans l'ordre croissant :

1 point

100°C - 400°C - 900°C

Compléter le tableau suivant :

Symbole			
Température de décomposition			

20) Selon Allred-Rochow, l'électronégativité d'un atome est lié à :

1 point

- 1) La nature des orbitales mise en jeu
- 2) La demi-somme de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique
- 3) La force électrostatique exercée sur les électrons de valence
- 4) La variation d'énergie de liaison entre composés covalents et ioniques
- 5) La longueur de liaison

Une seule réponse exacte []

chimie minérale

Septembre 90

- 1 -

1) Quelle représentation donne t-on du diborane ?

1 POINT

.....

.....

.....

.....

2) Les carbures de calcium et de béryllium réagissent différemment avec l'eau. Ecrire les réactions.

2 POINTS

.....

.....

3) Quel type de réaction chimique peut servir de base à la préparation du potassium avec du calcium ?

1 POINT

.....

4) Les énergies de 1ère et 2ème ionisation du lithium et du béryllium sont, classées par valeurs croissantes, 520, 899, 1758 et 7297 kJ.mole⁻¹. Complétez le tableau ci-dessous.

1 POINT

	Li	Be
1ère ionisation		
2ème ionisation		

5) Donner les formules de deux composés du chlore au degré (III) un oxygéné, l'autre non.

1 POINT

.....

6) Le dihydrogène réduit de nombreux dérivés métalliques au degré zéro. Ecrire sa réaction avec le tétraoxyde de trifer.

1 POINT

.....

.../...

7) Le magnésium est soluble dans l'ammoniac liquide. En solution diluée, quelles espèces sont présentes ? 1 POINT

.....

8) L'air est un mélange ternaire de 1 POINT

- a) $O_2/N_2/He$
- b) $O_2/N_2/Ne$
- c) $O_2/N_2/Ar$
- d) $O_2/N_2/Kr$
- e) $O_2/N_2/Xe$

Une seule réponse exacte : []

9) La constitution des dérivés interhalogénés peut être prévue à l'aide de 3 règles. 1 POINT

- 1) Le fluor n'est jamais l'atome central
- 2) L'iode est toujours l'atome central
- 3) Plus la différence d'électronégativité est grande, plus le nombre de liaisons est élevé
- 4) C'est l'halogène avec la valeur de Z la plus élevée qui est l'atome central
- 5) Plus la différence d'électronégativité est faible, plus le nombre de liaisons est élevé.

Ou'elles sont elles : [/ /]

10) Quel est le degré d'oxydation de l'iode dans le tribromure d'iode? 1,5 POINT

.....

Quels sont les composés formés lors de sa réaction d'hydrolyse ?

.....

11) Les rayons ioniques des deux premières terres rares La (Z = 57) et Ce (Z = 58) ne présentent que très peu de différences. Par contre, entre les ions de Cs (Z = 55) et ceux de Ba (Z = 56) elles sont importantes. 1 POINT

Pourquoi ?

.....

12) Ecrire la réaction du superoxyde de potassium sur l'eau . 1 POINT

.....

13) Le rayon de l'hydrogène ionisé une fois a pour ordre de grandeur: 1 POINT

- a) 1.10^{-3} pm
- b) 1.10^{-1} pm
- c) 1 pm
- d) 1.10^1 pm
- e) 1.10^2 pm

Une seule réponse exacte : []

14) Donner la définition de l'énergie d'ionisation : 1 POINT

.....

15) Les degrés d'oxydation stables, prévisibles pour les éléments 1 POINT

VI b sont
sauf pour

16) Les valeurs d'affinité électronique sont pour le carbone, l'azote et l'oxygène, par ordre des valeurs croissantes 90, 105 et 120 kJ.mole⁻¹. 1 POINT

Attribuer à chacun de ces éléments la valeur qui est la sienne.

C	N	O

17) Quelles sont les formules des trois AX₅ possibles ? 1 POINT

.....

18) Comment expliquer la grande déconvenue de H. Moissan en 1886 ? 1,5 POINT

.....
.....
.....

NOM et Prénoms :

(en caractères d'imprimerie)

2ème ANNEE DE PHARMACIE - 1ère SESSION - JUIN 1991

Epreuve de : EPREUVE DE CHIMIE MINERALE

N° de place

- 1 -

- | | |
|--|-----------|
| 1) La mesure de la polarisabilité d'un atome a pour dimension un volume.
Pourquoi ?
.....
..... | 1 point |
| 2) Le fluor est le plus réactif des halogènes parce que :
- son énergie d'atomisation est particulièrement basse . [A]
- son affinité électronique est plus basse que prévue .. [B]
- l'énergie d'hydratation des ions F^- est très élevée .. [C]
- il possède l'ensemble des propriétés ci-dessus [D]

une seule réponse exacte [] | 0,5 point |
| 3) Entre l'oxygène et le fluor, quels composés se forment ?
Donner les formules et les noms.
.....
..... | 1,5 point |
| 4) Ecrire la réaction avec l'eau de l'oxyde de Br au degré quatre :
..... | 1 point |
| 5) Dans une période, quel élément a le plus grand rayon atomique ?
..... | 0,5 point |
| 6) Réaction de synthèse du chlorure d'hydrogène sous irradiation :
.....
.....
..... | 1,5 point |

7) Parmi les halogénures d'aluminium on veut utiliser le plus covalent. Lequel conseillez-vous ? 0,5 point

.....

8) Donner le nom et la formule du composé le plus abondant formé avec l'oxygène par : 2 points

le lithium

le césium

9) Le fluor est un élément relativement peu abondant parce que : 0,5 point

- il ne possède qu'un isotope naturel [A]
- son numéro atomique est impair [B]
- c'est un élément léger [C]
- sa masse atomique est impaire [D]

Un seul couple de réponses exacte [|]

10) Pourquoi les ions Rb^+ peuvent-ils déplacer les ions Li^+ sur une résine échangeuse de cations ? 1 point

.....

11) Bien que l'hydrogène ait une affinité électronique mesurée par 73 k J.mol^{-1} , il ne forme des hydrures salins qu'avec des métaux très électropositifs. Pourquoi ? 1 point

.....

12) Les énergies d'ionisation de l'hydrogène, du chlore et du xénon sont mesurées respectivement par 1,31 ; 1,25 et $1,17 \text{ MJ.mol}^{-1}$. Qu'est-ce qui explique que la réactivité soit cependant plus élevée pour l'hydrogène ? 1 point

.....

.....

13) La formation de quel dérivé montre que le diborane correspond à une hybridation sp^3 du bore ? 0,5point

.....

14) Ecrire la réaction d'hydrolyse du fluorure de brome : 1 point

.....

15) Ecrire les réactions qui à partir de l'oxyde de diazote constituent un cycle catalytique de destruction de l'ozone. 2 points

.....
.....
.....

16) Calculer en utilisant les règles de Slater la charge nucléaire efficace des ions sulfure et calcium, sachant que les contributions des électrons des couches n , $n-1$ et $n-2$ sont respectivement de 0,35 ; 0,85 et 1. 2,5 points
Que peut-on en déduire pour les rayons de ces deux ions ?

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

17) Ecrire la réaction de l'eau sur le carbure de beryllium : 1 point

.....

18) Ecrire la réaction de dismutation des xénates en milieu alcalin : 1 point

.....

NOM et Prénoms :

(en caractères d'imprimerie)

2ème ANNEE DE PHARMACIE - 2ème SESSION - SEPTEMBRE 1991

Epreuve de : EPREUVE DE CHIMIE MINERALE

N° de place

- 1 -

1) Le dioxyde de chlore est utilisé à l'état gazeux pour blanchir la cellulose. Du fait de son instabilité, il est préparé au dernier moment par action d'un chlorate sur le dioxyde de soufre. Ecrire la réaction :

1 point

.....

2) Quelle formule ionique correspond au chlorure d'hydrogène dihydraté ?

0,5 point

.....

3) Entre l'hexafluorure de xénon et les fluorures alcalins peuvent se dérouler des réactions acides-bases. Ecrivez les :

1 point

.....

.....

4) Le fluor ne peut exister en présence d'eau. Ecrire la réaction qui démontre ce fait :

1 point

.....

5) Sachant que les valeurs d'énergie d'ionisation de l'hydrogène et du lithium sont respectivement de 1312 et 513 kJ.mole⁻¹, attribuez aux éléments du tableau ci-dessous leurs valeurs d'énergie d'ionisation sachant que celles-ci sont dans l'ordre des valeurs croissantes mesurées par 800 ; 899 et 2372 kJ.mole⁻¹ :

1 point

Symbole	He	Be	B
Energie d'ionisation			

6) Dans le tableau ci-dessous, classez par ordre des valeurs croissantes d'affinité électronique les éléments suivants.
Azote - Silicium - Phosphore - Soufre

1 point

Rang	1	2	3	4
Symbole				

7) Les métaux alcalins peuvent être utilisés comme liquides caloporteurs parce qu'ils ont :

1 point

- Une densité basse A
- Une chaleur spécifique élevée B
- Une vapeur essentiellement monoatomique C
- Un potentiel Red-Ox particulièrement bas D
- Une large zone de fusion E

Un seul couple de réponses exact

8) Ecrire la réaction du calcium sur le sulfure d'hydrogène :

1 point

.....

9) L'oxyde de Xe (VI) est un oxydant puissant ; il peut oxyder les bromures en perbromates. Ecrire la réaction.

1 point

.....

10) Donner la formule de la forme stable de l'oxyde de chlore au degré (IV) :

0,5 point

.....

11) Ecrire la réaction de l'eau sur cette molécule :

1 point

.....

12) Les réactivités du Be et de l'Al illustrent un cas d'analogies diagonales.

Ecrire la réaction du carbure d'aluminium sur l'eau :

.....

13) L'ozone nous protège de certains rayons UV. Ceci est expliqué par sa structure. Donnez la :

.
.
.
.
.

14) La préparation du sulfate de baryum officinal a comme point de départ la baryte. A travers qu'elles étapes arrive-t-on au produit cherché ?

.
.
.
.
.

15) Sachant que le tellure a comme valeur d'affinité électronique 190 kJ.mole^{-1} . Rendez à chacun des éléments du tableau ci-dessous la valeur qui lui est propre.
141 ; 195 et 200 kJ.mole^{-1}

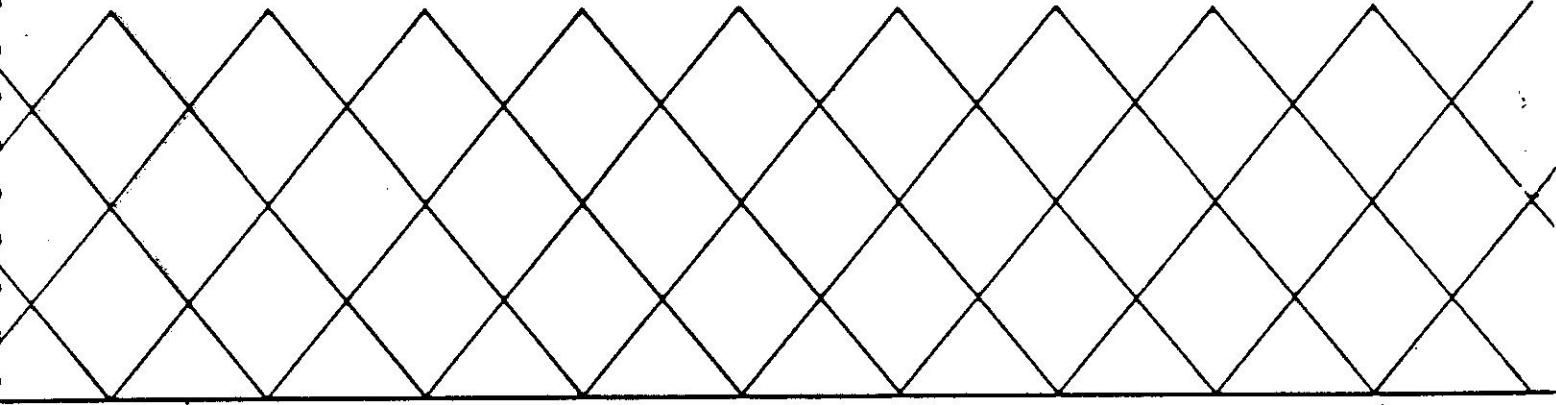
Symbole	O	S	Se
kJ.mole^{-1}			

1 point

1,5 points

3 points

1 point



16) La molécule d'eau elle-même participe au cycle de destruction de l'ozone. Ecrire les réactions qui le montrent. 2,5 points

.
.
.
.
.

17) Les énergies d'ionisation de l'hydrogène, du chlore et du xénon sont respectivement de 1,31 ; 1,25 et 1,17 MJ.mole⁻¹. Qu'est ce qui explique que la réactivité de l'hydrogène soit cependant nettement plus élevée ? 1 point

.
.

CHIMIE MINERALE

1ère SESSION - JUIN 1992

- 1 -

1) Le magnésium peut être préparé par action du silicium sur la dolomite calcinée. Ecrire la réaction : 1 point

.....

2) Donner une réaction de préparation du tétrahydro-borate de sodium : 1 point

.....

3) Quels sont les degrés d'oxydation les plus stables (positifs) des halogènes : 0,5 point

- 2 4 6 8 A
- 1 3 5 7 B
- 1 2 3 4 C
- 2 5 6 7 D

Une seule réponse exacte :

--

4) Sur notre planète, les éléments ayant un Z inférieur à 26 sont très abondants. Citer 2 types d'exception. 1 point

1)

2)

5) Le fluor réagit avec les ions OH⁻ ; écrire la réaction : 1 point

6) Les valeurs d'affinité électronique sont pour le carbone, l'azote et l'oxygène, par ordre des valeurs croissantes 90, 105 et 120 kJ.mole⁻¹. Attribuer à chacun de ces éléments la valeur qui est la sienne. 1,5 point

C	N	O

7) Les degrés d'oxydation positifs des halogènes n'existent que sous forme de dérivés oxygénés ou de dérivés halogénés. 1,5 point
Donner les formules des dérivés fluorés de l'iode(III) (au degré + 3) sous forme moléculaire et sous forme d'anion. Donner leurs noms.

.....
.....
.....
.....
.....

8) En utilisant les règles de Slater, calculer la charge nucléaire effective du néon. 1,5 point

Les contributions des électrons de couche n sont de 0,35
Les contributions des électrons de couche n-1 sont de 0,85
Les contributions des électrons de couche n-2 sont de 1

.....
.....
.....
.....

9) Parmi les caractères physico-chimiques du fluor, quels sont les deux qui expliquent sa très grande réactivité. 1 point

- A - Son énergie d'ionisation élevée
- B - Sa faible énergie de dissociation moléculaire
- C - La valeur de son affinité électronique
- D - La grande énergie d'hydratation de son anion

Un seul couple de réponse exact

10) Le magnésium est soluble dans l'ammoniac liquide. Quelles sont les espèces présentes dans les solutions concentrées ? 1 point

.....

- 11) Pour un même anion, le caractère covalent d'une liaison avec un métal augmente avec le degré d'oxydation de celui-ci parce que de ce fait : 1 point
- A - sa charge augmente
 - B - sa taille diminue
 - C - son électro-négativité augmente
 - D - le nombre des liaisons augmente
 - E - il représente l'ensemble des caractères ci-dessus

Une seule réponse exacte

- 12) Combien l'iode peut-il perdre d'électrons au maximum ? 0,5 point

- 13) Ecrire la réaction de l'eau sur l'hepta-oxyde de dichlore 1 point

.....

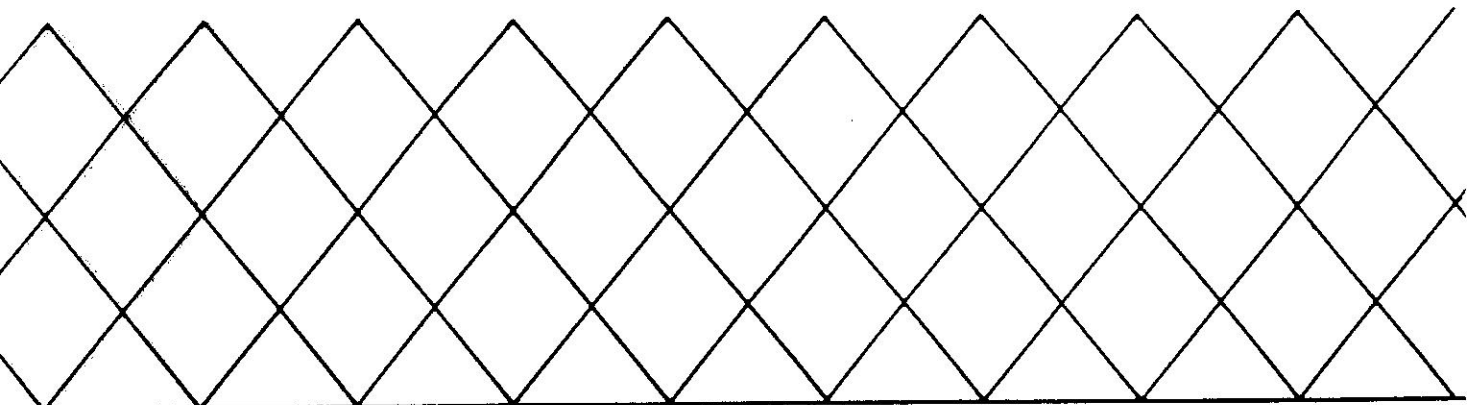
- 14) Classer par ordre croissant de rendement en MO_2 les réactions de Na, Li et K avec l'oxygène : 1 point

- 15) Les graphes d'Ebsworth montrent qu'au moins en milieu acide tous les degrés d'oxydation des halogènes se dismutent. 1 point
- Ecrivez la réaction correspondante pour le degré zéro :

.....

- 16) Ecrire la réaction du strontium sur l'éthanol : 1 point

.....



17) Donner la formule du ligand 12 couronne 4

1 point

18) Entre K et Cu. comme entre Ca et Zn, il existe des analogies et des différences profondes. En termes de structures électroniques, à quoi sont dues les unes et les autres ?

1,5 point

.....
.....
.....

19) Classer par ordre de sélectivité croissante les classes de ligands macrocycliques suivants : Glymes, Sphérands, Cryptands, Coronands

1 point

.....