

Mineure BPC - ECUE Chimie

Annales Classées

Les grands mécanismes réactionnels

CORRIGÉ

TABLEAU DE RÉPONSES

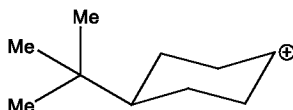
2023	2022		2021	
Session 1	Session 1	Session 2	Session 1	Session 2
Q39 : AB	Q38 : D	Q11 : CD	Q44 : CE	Q41 : D
Q40 : A	Q39 : ABD	Q12 : AD	Q45 : ABCD	Q42 : AE
Q41 : BD	Q41 : BDE	Q13 : AE	Q46 : D	Q43 : ADE

2023 Session 1

Q39

A. **VRAI** : 1 et 2 sont des **diastéréoisomères** (diastéréoisomérisation due à un cycle sans centres asymétriques) ; 1 est l'isomère cyclique **Trans**, 2 est l'isomère **Cis**. 1 est le **plus stable** car ses deux substituants sont en position équatoriale.

B. **VRAI** : Les deux réactions passent par un **même intermédiaire carbocation** issu du départ de l'atome de chlore :



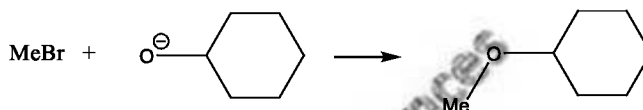
C. **FAUX** : 2 étant **moins stable** que 1, l'isomère 2 réagit plus vite que 1.

D. **FAUX** : L'enthalpie libre d'activation est plus **faible** avec l'isomère 2 qu'avec l'isomère 1 puisque l'isomère 2 est moins stable et donc le réactif plus haut en énergie.

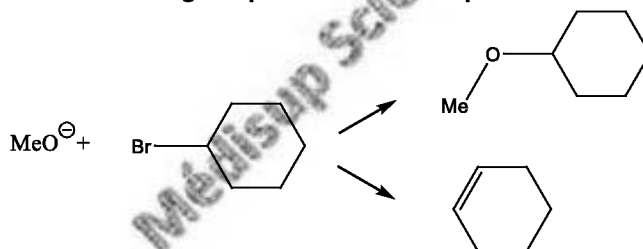
E. **FAUX** : 4 est **plus stable** que 3 car ses deux substituants sont en position équatoriale.

Q40

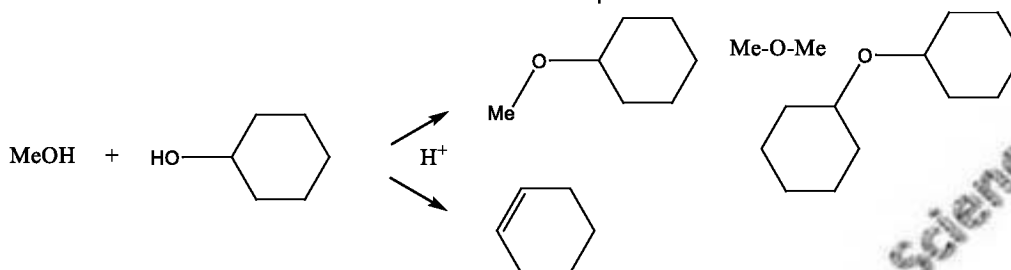
A. **VRAI** : La réaction conduit au **seul produit de S_N2** sur le dérivé bromé primaire (pas d'élimination possible) :



B. **FAUX** : La réaction conduit à un mélange du **produit de S_N** et du **produit d'élimination**, en compétition :

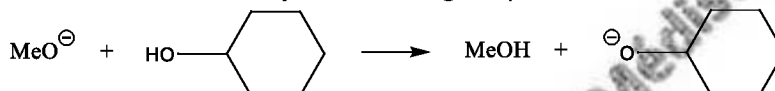


C. **FAUX** : La déshydratation **intermoléculaire** d'alcool conduit à un mélange d'éthers par S_N et la déshydratation **intramoléculaire** d'alcool conduit à un alcène par élimination :



D. **FAUX** : Deux dérivés halogénés (= 2 électrophiles) **ne réagissent pas ensemble**.

E. **FAUX** : Il s'agit d'une **réaction acido-basique** avec échange de proton :



Q41

La réaction correspond à l'addition de cyanure CN^- sur un dérivé carbonyle de type cétone.

A. FAUX / B. VRAI

C. FAUX / D. VRAI : L'étape cinétiquement déterminante de cette réaction implique une orbitale sp de l'atome de carbone du cyanure (nucléophile) et une $\pi^*(\text{C}=\text{O})$ de la cétone (électrophile).

E. FAUX : Lors de cette réaction, l'atome de carbone (α) du réactif **1** subit une réduction. L'atome de carbone (α) passe du degré d'oxydation +2 au degré d'oxydation +1.

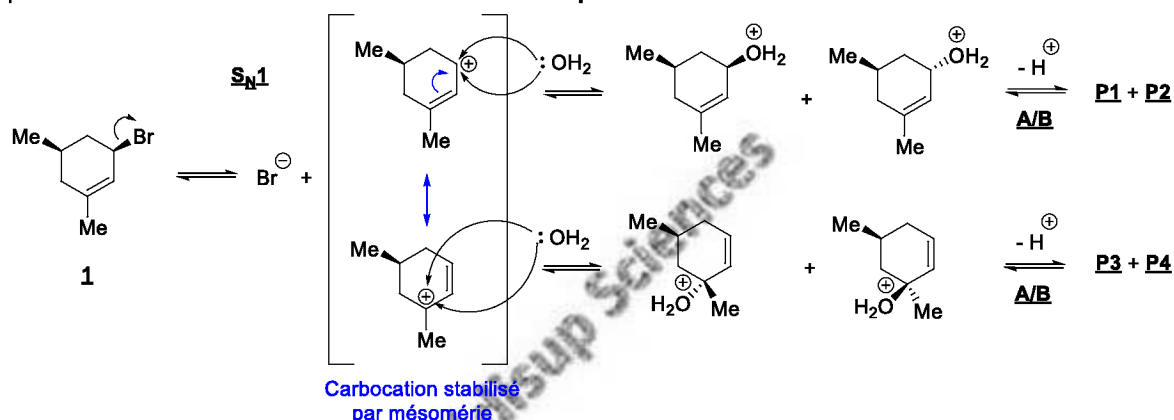
2022 Session 1

Q38

A. FAUX : **P1** et **P2** sont des diastéréoisomères, donc il n'y a pas de lien entre leurs pouvoirs rotatoires.

B. FAUX : **P3** et **P4** sont des diastéréoisomères.

C. FAUX / D. VRAI : La formation des quatre alcools **P1** - **P4** implique un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}1$, avec passage par un intermédiaire carbocation commun stabilisé par mésomérie.

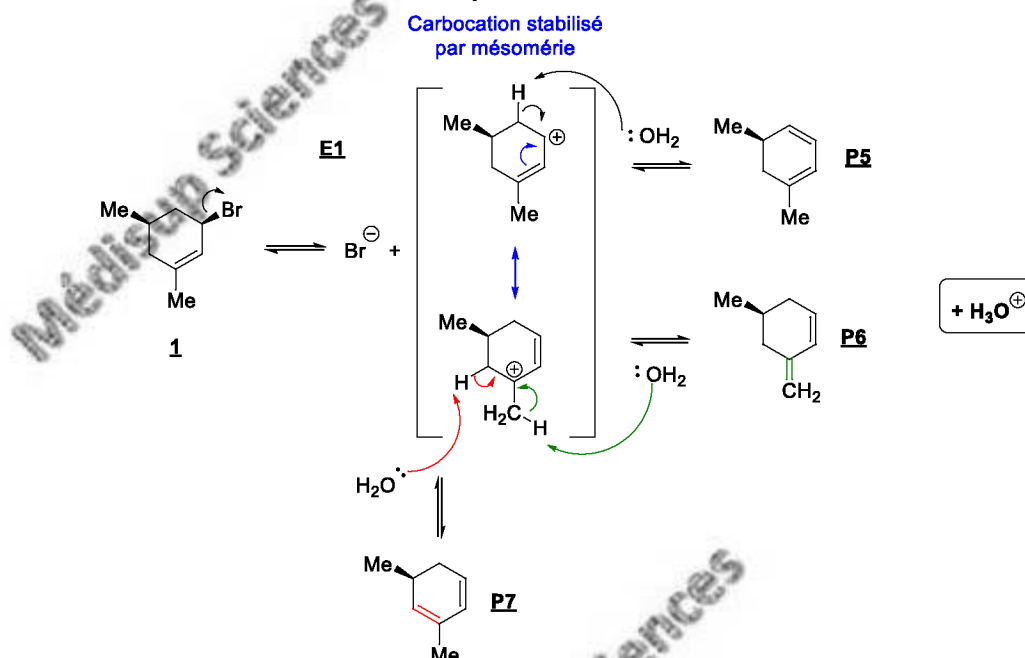


E. FAUX : La formation de **P3** implique un mécanisme en trois étapes élémentaires.

Q39

A. **VRAI** : Les trois diènes **P5** – **P7** possèdent la même formule brute mais diffèrent la position des doubles liaisons.

B. **VRAI** : La formation des trois diènes **P5** – **P7** implique un **mécanisme de type E1**, avec passage par un **intermédiaire carbocation commun stabilisé par mésomérie**.



C. **FAUX** : La réaction s'accompagne de la formation d'ions H_3O^+ donc le **pH du milieu diminue** au cours de la réaction.

D. **VRAI** : L'étape cinétiquement limitante dans un mécanisme de $\text{S}_{\text{N}}1$ ou de E1 est la première étape de formation du carbocation, qui est unimoléculaire.

E. **FAUX** : D'après la règle de Zaitsev, l'alcène le plus substitué (= le plus stable) se forme majoritairement lors d'une réaction d'élimination. **P6 est le diène le moins stable car le moins substitué.**

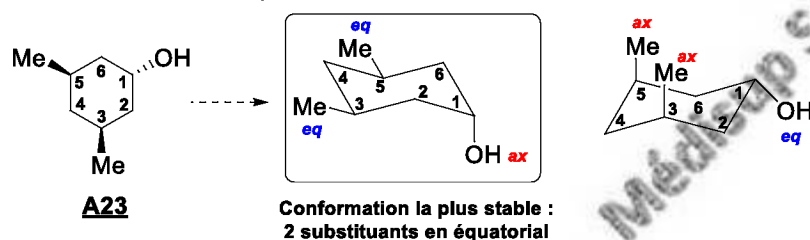
Q41

A. **FAUX** / B. **VRAI** : La réaction correspond à l'addition nucléophile d'hydrures sur la cétone de **C21**. Elle implique la rupture de la liaison $\pi(\text{C}=\text{O})$ du réactif **C21** donc met en jeu l'orbitale $\pi^*(\text{C}=\text{O})$ de la molécule **C21**.

C. **FAUX** : La réaction suit une **cinétique d'ordre 2** donc l'étape cinétiquement déterminante dépend à la fois de la concentration de **C21** et de celle de l'hydrure métallique LiAlH_4 .

D. **VRAI** : **A21** (forme *Cis*) et **A23** (forme *Trans*) sont des **diastéréoisomères** ayant un **même pouvoir rotatoire nul** (plan de symétrie donc achiraux).

E. **VRAI** : Les deux conformations chaise possibles de **A23** sont :



2021 Session 1

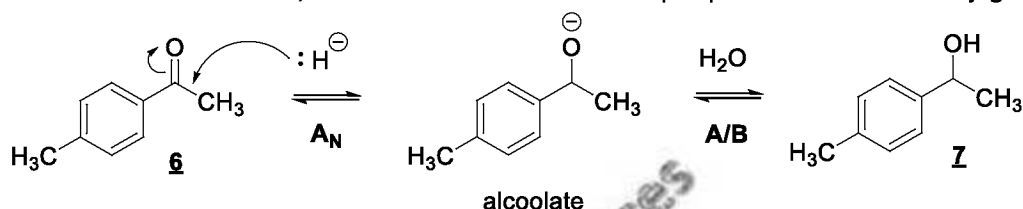
Q44

A. **FAUX** : A partir d'un dérivé halogéné chloré en présence de la base $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^-$, on forme un alcène donc il s'agit d'une réaction d'élimination. La loi de vitesse indique qu'il s'agit d'une réaction d'ordre 2, donc le **mécanisme de la réaction est de type E2**. La réaction (1) se fait en une seule étape **sans passage par un carbocation intermédiaire**.

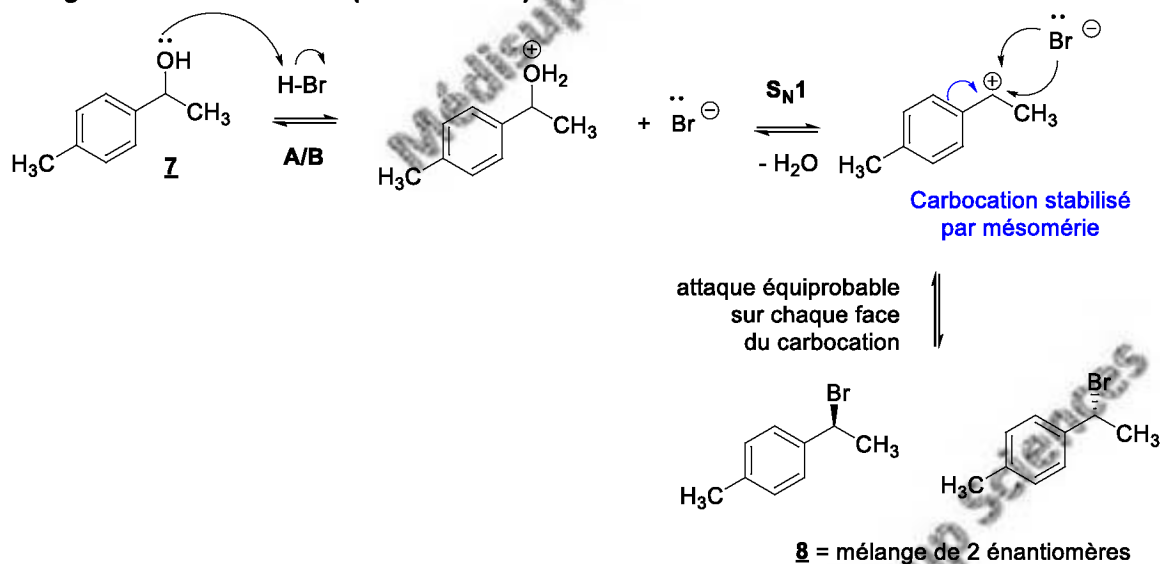
B, D. **FAUX** / C, E. **VRAI** : Le mécanisme E2 implique que les liaisons à rompre H-C et C-Cl soient à 180° l'une de l'autre (conformation anti-périplanaire). **Seuls les protons H-2 et H-6 du conformère 3b respectent cette condition.**

Q45

A, B, C. **VRAI** : La transformation **6** $\rightarrow$ **7** correspond à la réduction par l'hydruire NaBH_4 de la cétone du composé **6** en alcool dans **7**. Le mécanisme de la réaction implique une première étape d'addition nucléophile pour donner un alcoolate intermédiaire, suivie d'une réaction acido-basique qui conduit à l'alcool conjugué **7**.

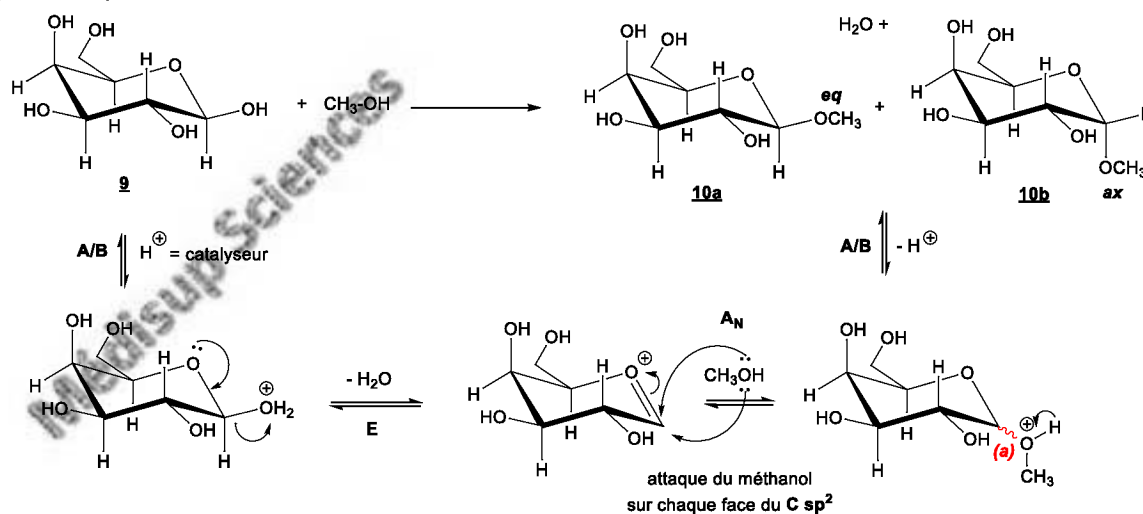


D. **VRAI** / E. **FAUX** : La transformation **7** $\rightarrow$ **8** correspond à l'halogénéation de l'alcool **7** par HBr . Le mécanisme de la réaction implique une substitution nucléophile. **7** est un alcool secondaire qui conduit à un carbocation stabilisé par mésomérie par effet +M du noyau phényl adjacent. La réaction est donc une **$\text{S}_\text{N}1$** qui conduit à un **mélange de deux énantiomères (= racémisation)**.



Q46

La réaction correspond à la **formation d'un acétal** à partir d'un **hémiacétal** (D-galactopyranose) et d'un **alcool** (méthanol). Le mécanisme est le suivant :



A. **FAUX** : En catalyse acide, le mécanisme de cette réaction implique la **formation de la liaison C–O (a)** dans le cas des deux anomères **10a** et **10b**.

B. **FAUX** : Dans l'anomère **10b**, le groupement -OCH₃ est en position axiale alors qu'il est en position équatoriale dans l'anomère **10a**. L'anomère **10b** est **moins stable** que l'anomère **10a**.

C. **FAUX** : En catalyse acide, les deux anomères **10a** et **10b** se forment selon un mécanisme d'**addition nucléophile**.

D. **VRAI** : Voir mécanisme.

E. **FAUX** : Cette réaction ne peut être réalisée qu'en catalyse acide.