

Les notions du chapitre MQ2 : ORBITALES MOLÉCULAIRES restent exigibles pour traiter les exercices.

## ➡ Chapitre MQ3 : PRÉVISION DE LA RÉACTIVITÉ EN CHIMIE ORGANIQUE (Cours et exercices)

- I. DESCRIPTION MICROSCOPIQUE D'UN ACTE ÉLÉMENTAIRE
  1. Rappels sur le profil réactionnel
  2. Théorie de l'état de transition
  3. Diagramme d'enthalpie libre molaire
  4. Détermination de grandeurs d'activation (*relation d'Eyring fournie*)
- II. NOTION DE CONTRÔLE CINÉTIQUE ET THERMODYNAMIQUE
  1. Cadre de l'étude
  2. Compétition entre les deux types de contrôle
  3. Influence de l'expérimentateur
- III. PRÉVISION DE L'ORIENTATION DES RÉACTIONS
  1. Réaction sous contrôle thermodynamique
  2. Réaction sous contrôle cinétique (Postulat de Hammond, ET tardif, ET précoce)
- IV. CAS DU CONTRÔLE ORBITALAIRE
  1. Approximation des orbitales frontalières
  2. Nucléophilie et électrophilie
  3. Conséquences du contrôle orbitalaire sur la réactivité et la sélectivité d'une transformation
  4. Exemples ( $S_N2$ ,  $A_N$  sur la fonction carbonyle)
  5. Limites de validité de l'approximation des orbitales frontalières

## ➡ Chapitre OR1 : ADDITIONS ÉLECTROPHILES SUR LES DOUBLES LIAISONS CARBONE-CARBONE (Cours et exercices)

- I. PRÉSENTATION DES ALCÈNES
  1. Définition
  2. Structure
  3. Propriétés physiques et spectroscopiques
  4. Réactivité
- II. RÉACTION D'HYDRATATION ACIDE
  1. Bilan et conditions opératoires
  2. Mécanisme
  3. Réactivité comparée d'alcènes
  4. Régiosélectivité
  5. Stéréosélectivité
  6. Existence de transposition de carbocations
- III. RÉACTION D'HYDROBORATION
  1. Présentation du réactif : le borane
  2. Bilan général
  3. Mécanisme
  4. Sélectivité de la réaction
  5. Utilisation en synthèse

## ➡ RÉVISIONS PCSI : TOUTE LA CHIMIE ORGANIQUE DE PCSI (Exercices)

Tous ces chapitres sont inclus dans le programme du DS de vendredi.

MQ3 : La formule d'Eyring doit être fournie dans les exercices.

OR1 : L'hydrogénation des alcènes sera traitée dans un chapitre ultérieur.

Révisions	Compétences exigibles
<b>Chapitre MQ3 : Prédiction de la réactivité en chimie organique</b>	
	Connaître les notions d'enthalpie libre standard d'activation, enthalpie standard d'activation, entropie standard d'activation.
	Déterminer une enthalpie standard ou une entropie standard d'activation à partir de données cinétiques, la relation d'Eyring étant fournie.
	Relier l'entropie standard d'activation aux contraintes dans l'état de transition.
	Interpréter l'action d'un catalyseur à l'aide de données sur les enthalpies et entropies standard d'activation.
	Connaître les notions de contrôle cinétique et thermodynamique et les facteurs influençant le type de contrôle (température, durée de réaction).
	Interpréter des résultats expérimentaux en fonction du type de contrôle auquel est soumise une réaction.
	Représenter un diagramme d'énergie et utiliser le postulat de Hammond pour justifier la sélectivité d'une réaction.
	Définir et identifier les orbitales frontalières (OF) à partir d'un diagramme d'OM de valence fourni.
	Utiliser les OF pour prévoir la réactivité nucléophile ou électrophile d'une entité ou d'un ion.
	Prévoir si une réaction est possible et comparer la réactivité de deux entités à l'aide des OF.
	Expliciter à l'aide des OF la géométrie d'approche entre réactifs par principe du recouvrement maximum. En déduire la régiosélectivité ou la stéréosélectivité d'une réaction.
	Interpréter la substitution nucléophile et l'addition nucléophile sur le groupe carbonyle en termes d'interactions frontalières.
<b>Chapitre OR1 : Additions sur les hydrocarbures insaturés</b>	
	Hydratation d'un alcène : Bilan, conditions opératoires, mécanisme, régiosélectivité, stéréosélectivité.
	Séquence hydroboration/hydrolyse oxydante d'un alcène : Bilan, conditions opératoires, mécanisme de l'étape d'hydroboration, régiosélectivité, stéréosélectivité.
	Déterminer les produits formés et inversement prévoir les réactifs lors de réactions mettant en jeu des additions sur des alcènes.
	Justifier la régiosélectivité de la protonation d'un alcène par comparaison de la stabilité de plusieurs carbocations ou par la méthode des orbitales frontalières.
	Justifier la régiosélectivité et/ou la stéréosélectivité obtenues lors de réactions d'hydratation ou d'hydroboration.
<b>Révisions PCSI : Généralités</b>	
	Représenter une molécule simple à partir de son nom en tenant compte d'éventuelles informations stéréochimiques et inversement déterminer le stéréodescripteur d'une molécule donnée.
	Trouver tous les stéréoisomères de configuration d'une molécule.
	Effectuer l'analyse conformationnelle d'une molécule non cyclique et comparer la stabilité de plusieurs conformations.
	Interpréter les spectres IR et RMN d'une molécule.
	Etablir ou confirmer une structure à partir de données spectroscopiques.
	Relier la valeur du pouvoir rotatoire d'un mélange de stéréoisomères à sa composition.
	Etudier les effets électroniques au sein d'une molécule et en déduire sa réactivité.

Révisions PCSI : Substitutions nucléophiles et éliminations	
	Déterminer les produits issus de réactions de type $S_N1$ , $S_N2$ ou E2 en tenant compte de la régiosélectivité et de la stéréosélectivité et proposer un mécanisme.
	Exprimer la loi de vitesse de telles réactions et représenter leur profil réactionnel.
	Etudier l'influence de différents paramètres sur leur vitesse.
	Prévoir la nature de la réaction et son mécanisme à l'aide des conditions expérimentales et des données de l'énoncé.
Révisions PCSI : Additions nucléophiles sur la double liaison C=O	
	Interpréter la polarité des liaisons carbone-métal.
	Décrire la préparation d'un organomagnésien mixte en précisant les précautions à prendre et les réactions indésirables.
	Déterminer le produit issu de la réaction d'un organomagnésien sur un aldéhyde, une cétone, le dioxyde de carbone et proposer un mécanisme.
	Concevoir une stratégie de synthèse pour une molécule simple.
Révisions PCSI : Activation de groupes caractéristiques	
	Connaître la structure et la réactivité des alcools et des phénols et savoir classer différents nucléophiles par ordre de réactivité.
	Déterminer les produits formés lors d'une activation nucléophile d'un alcool suivie d'une synthèse de Williamson et proposer un mécanisme.
	Déterminer les produits formés lors d'une activation électrophile d'un alcool par protonation suivie d'une halogénéation ou d'une déshydratation intra- ou intermoléculaire et proposer un mécanisme.
	Déterminer les produits formés lors d'une activation électrophile d'un alcool par formation d'un ester sulfonique suivie d'une élimination basique ou d'une substitution nucléophile et proposer un mécanisme.
	Déterminer les produits formés lors de l'acétalisation d'un dérivé carbonyle, proposer un mécanisme et connaître les applications de cette réaction à la chimie du glucose.
	Identifier les situations où une activation d'un groupement fonctionnel est nécessaire et proposer une voie de synthèse adaptée.
Révisions PCSI : Protection de groupes caractéristiques	
	Déterminer les produits formés lors des réactions de protection/déprotection du groupement carbonyle par un diol ou d'un diol par formation d'un acétal cyclique et proposer un mécanisme.
	Justifier la nécessité de protéger un groupe caractéristique et proposer une voie de synthèse.
	Identifier les étapes de protection/déprotection dans une synthèse multi-étapes.
Révisions PCSI : Oxydoréduction en chimie organique	
	Déterminer le niveau d'oxydation des groupes caractéristiques, identifier une interconversion de fonction comme un processus d'oxydation ou de réduction et y associer la demi-équation rédox correspondante.
	Déterminer les produits d'oxydation d'un alcool en analysant sa classe, les données expérimentales et/ou des analyses spectroscopiques.
	Déterminer les produits formés lors de la réduction de dérivés carbonyles par un hydrure et proposer un schéma mécanistique simplifié avec $\text{NaBH}_4$ (action de $\text{H}^-$ ).
	Concevoir une stratégie de synthèse pour une molécule simple.