

**Remarque :** Toutes les notions de chimie organique PCSI et du chapitre OR1 peuvent être utilisées dans les exercices.



## **Chapitre OR2 : ADDITIONS NUCLÉOPHILES SUIVIES D'ÉLIMINATIONS (Cours et exercices)**

- I. PRÉSENTATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES
- II. PRÉSENTATION DES DÉRIVÉS D'ACIDE (réactivité comparée)
- III. SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS D'ACIDE
- IV. HYDROLYSE DES DÉRIVÉS D'ACIDE
- V. APPLICATIONS EN SYNTHÈSE ORGANIQUE
  1. Protection de fonctions
  2. Synthèse de polyesters et polyamides
  3. Structure primaire des peptides et protéines



## **CHAPITRE OR3 : CONVERSION DE GROUPES CARACTÉRISTIQUES PAR OXYDO-RÉDUCTION (Cours et exercices, le TD sera corrigé le mercredi de la rentrée)**

- I. RAPPELS SUR L'OXYDORÉDUCTION EN CHIMIE ORGANIQUE
  1. Principes généraux
  2. Réactions rédox vues en PCSI
- II. RÉDUCTION DES ESTERS
  1. Position du problème
  2. Réduction des esters en alcools primaires ou en aldéhydes
  3. Utilisation en synthèse : passage par un ester pour réduire un acide carboxylique
  4. Identification du produit de réduction d'un dérivé d'acide
- III. OXYDATION DES ALCÈNES
  1. Epoxydation des alcènes
  2. Conversion des époxydes en diol
- IV. RÉDUCTION DES ALCÈNES ET DES ALCYNES
  1. Présentation des alcynes
  2. Bilan général
  3. Hydrogénation en catalyse hétérogène (Conditions expérimentales, mécanisme, sélectivité, cas des alcynes)
  3. Hydrogénation en catalyse homogène (le mécanisme sera vu dans un chapitre ultérieur)
  4. Comparaison catalyse homogène/catalyse hétérogène

*Rq : La syn-dihydroxylation des alcènes par  $\text{OsO}_4$  et la réaction de Lemieux-Johnson ne sont plus au programme. Toute réaction supplémentaire qui serait nécessaire pour une synthèse peut cependant être fournie dans un document.*



## **RÉVISIONS PCSI : CINÉTIQUE CHIMIQUE : Cinétique macroscopique, Cinétique microscopique, Catalyse enzymatique (Exercices)**

Révisions	Compétences exigibles
<b>Chapitre OR2 : Additions nucléophiles suivies d'éliminations</b>	
	Comparer les réactivités électrophiles des acides carboxyliques, chlorures d'acyle, anhydrides d'acide, esters et amides ainsi que les aptitudes nucléofuges des groupes partants dans les molécules correspondantes.
	Proposer et/ou analyser, le cas échéant à partir d'une banque de réactions fournie, différents modes d'activation du groupe carboxyle.
	Proposer et/ou justifier des conditions opératoires et un mécanisme pour la synthèse des esters ou des amides à partir des acides carboxyliques, des chlorures d'acyle ou des anhydrides d'acide.
	Proposer et/ou justifier des conditions opératoires et un mécanisme pour réaliser l'hydrolyse acide ou basique des esters et des amides.
	Reconnaître ou justifier la nécessité de protéger un groupe carboxyle, amino ou hydroxyle et proposer ou justifier les conditions de protection et de déprotection.
	Proposer des réactifs permettant de synthétiser un polyester ou un polyamide donné. Inversement, représenter le polyester ou le polyamide obtenu par polymérisation de monomères donnés. Justifier les choix expérimentaux effectués dans un protocole donné de synthèse de polyester ou de polyamide.
	Identifier un peptide ou une protéine comme un enchaînement d'unités issues d'acides $\alpha$ -aminés. Identifier les chaînes latérales dans des acides $\alpha$ -aminés, des peptides ou des protéines fournis.
<b>Chapitre OR3 : Interconversion de fonctions par oxydo-réduction</b>	
	Identifier une interconversion de fonction comme un processus d'oxydation ou de réduction et y associer la demi-équation rédox correspondante.
	Déterminer les produits formés et inversement prévoir les réactifs lors de réactions mettant en jeu l'oxydation d'alcènes ou la réduction d'alcènes, d'alcynes ou de dérivés d'acide.
	Savoir écrire le mécanisme schématisé de la réduction des esters par un hydrure $H^-$ .
	Savoir écrire le mécanisme de l'ouverture d'un époxyde en milieu basique.
	Savoir écrire le mécanisme de l'hydrogénation d'un alcène en catalyse hétérogène.
	Justifier la régiosélectivité et/ou la stéréosélectivité obtenues lors de l'hydrogénation d'un alcène ou d'un alcyne, de l'époxydation d'un alcène ou de l'ouverture nucléophile d'un époxyde.
	Reconnaître ou proposer dans une stratégie de synthèse la conversion entre un ester et un aldéhyde ou un alcool primaire.
	Identifier le produit de réduction d'un ester par un hydrure complexe à l'aide de données fournies (chimiques et/ou spectroscopiques).
<b>Révisions PCSI : Cinétique macroscopique (Exercices)</b>	
	Définition des vitesses volumiques
	Notion d'ordre d'une réaction
	Loi d'Arrhenius
	Temps de demi-réaction
	Intégration des lois de vitesse simples (ordres 0, 1 ou 2)
	Vérification d'une relation par régression linéaire
	Reconnaître une situation de dégénérescence d'ordre ou un mélange stœchiométrique
	Détermination de l'ordre d'une réaction par exploitation de résultats expérimentaux

Révisions PCSI : Cinétique microscopique (Exercices)	
	Distinguer une équation bilan d'un acte élémentaire et connaître les propriétés des actes élémentaires.
	Distinguer un intermédiaire réactionnel d'un état de transition.
	Tracer ou commenter des profils réactionnels.
	Ecrire la loi de vitesse d'un acte élémentaire et la vitesse de formation ou consommation d'une espèce apparaissant dans plusieurs actes élémentaires.
	Retrouver l'expression de la loi de vitesse d'une réaction à partir de son mécanisme en utilisant les approximations adéquates (AEQS : approximation de l'état quasi-stationnaire, AECD : approximation de l'étape cinétiquement déterminante, équilibre rapidement établi)
	Modélisation d'une transformation par deux actes élémentaires opposés, ou par une succession de plusieurs actes élémentaires successifs.
	Relier la constante thermodynamique d'équilibre aux constantes de vitesse dans le cas d'une transformation modélisée par deux actes élémentaires opposés.
	Reconnaître un effet catalytique dans un mécanisme ou sur un profil réactionnel. Reconnaître un effet de sélectivité par action d'un catalyseur. Identifier les interactions mises en jeu entre le site actif d'une enzyme et son substrat et interpréter le rôle catalytique de l'enzyme.
	Etablir la loi de vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme de catalyse enzymatique fourni.