Bilan du chapitre

✓ Les Savoirs (Ce qu'il faut connaître)

- □ Définir un hydrocarbure insaturé, un **alcène** (C_nH_{2n}), un **alcyne** (C_nH_{2n-2}), un dérivé éthylénique, acétylénique.
- □ Connaître la géométrie locale : **plane** autour de C=C (AX_3E_0), **linéaire** autour de C≡C (AX_2E_0).
- □ Savoir que la double liaison associe une liaison σ forte et une **liaison π plus faible et plus réactive**.
- □ Connaître les orbitales frontalières d'un alcène (**HO = π**, **BV = π***) : la liaison C=C est **nucléophile**.
- □ Connaître les repères spectroscopiques des alcènes : IR $\sigma_{C=C} \approx 1650$ cm^{-1} ; RMN ^{1}H $\delta \approx 5$–7 ppm.
- □ Connaître le bilan et les conditions : **eau en excès**, **acide fort** à base conjuguée peu nucléophile (H_2SO_4, H_3PO_4 ; pas HCl ni HBr), **à froid**, sous **contrôle cinétique**.
- □ Savoir que l'hydratation est l'inverse de la déshydratation d'un alcool (conditions favorisant chaque sens).
- □ Connaître le **mécanisme limite** en trois étapes et son étape cinétiquement déterminante (protonation).
- □ Énoncer correctement la **règle de Markovnikov** et le **postulat de Hammond**.
- □ Réactivité comparée : plus un alcène est **riche en électrons**, plus son hydratation est rapide.
- □ Savoir que l'hydratation est **non stéréosélective** (carbocation plan), sauf stéréosélectivité faciale.
- □ Connaître le borane BH_3 : **acide de Lewis** (lacune sur le bore), donneur d'hydrure, utilisé dans le THF.
- □ Connaître le bilan et les conditions de l'hydroboration (BH_3, THF) et la formation d'un **trialkylborane**.
- □ Connaître le **mécanisme limite** de l'addition du borane : **concerté** (ET à 4 centres), **sans carbocation**, **syn**.
- □ Connaître la régiosélectivité : le **bore se fixe sur le carbone le moins substitué** (contrôle stérique).
- □ Connaître le bilan et les conditions de l'**hydrolyse oxydante** (H_2O_2, HO^-) ; rétention de configuration *(HP)*.
- □ Connaître la complémentarité des deux voies alcène → alcool : hydratation → alcool **le plus substitué** (en général) ; hydroboration–oxydation → alcool **le moins substitué** (anti-Markovnikov).
- □ Savoir que l'hydrogénation est une **réduction**, **très favorisée thermodynamiquement** mais **cinétiquement bloquée**.
- □ Définir la **catalyse hétérogène** et connaître ses étapes (diffusions, adsorption, réaction, désorption).
- □ Distinguer **physisorption** (liaisons faibles, ≈ 1–10 kJ·mol^{-1}) et **chimisorption** (liaisons covalentes, ≈ 100 kJ·mol^{-1}).
- □ Connaître les catalyseurs usuels (Ni de Raney, Pd/C, Pt, Rh) et le rôle de leur **surface spécifique**.
- □ Connaître la stéréochimie de l'hydrogénation des alcènes : **addition syn**, **stéréosélective et diastéréospécifique**.
- □ Savoir que l'hydrogénation est d'autant plus rapide que la liaison C=C est **peu encombrée**.
- □ Connaître l'hydrogénation des alcynes : jusqu'à l'**alcane** (Pt, H_2 en excès) ou jusqu'à l'**alcène (Z)** sur catalyseur **empoisonné** (Pd de Lindlar : $Pd/CaCO_3$ + sel de plomb).

✓ Les savoir-faire (Ce qu'il faut être capable de faire)

- □ Identifier les fonctions alcène et alcyne (les distinguer d'un cycle aromatique) et en donner des exemples.
- □ Identifier le site nucléophile de l'alcène et le site électrophile du réactif (H^+, BH_3).
- □ Écrire le mécanisme limite de l'hydratation d'un alcène donné, en faisant apparaître la régénération du catalyseur.
- □ Prévoir ou justifier la régiosélectivité de l'hydratation par la **stabilité des carbocations** intermédiaires.
- □ Justifier cette régiosélectivité par le postulat de Hammond ou par l'interaction HO(alcène) / BV(H^+).
- □ Comparer la réactivité de deux alcènes et en déduire la concentration d'acide à utiliser.
- □ Représenter les stéréoisomères formés et justifier l'absence d'activité optique du mélange obtenu.
- □ Écrire le mécanisme limite de l'addition du borane sur un alcène (état de transition à 4 centres).
- □ Prévoir ou justifier la régiosélectivité de l'hydroboration à l'aide des **effets stériques**.
- □ Écrire l'équation de l'hydrolyse oxydante et représenter l'alcool obtenu.
- □ Choisir entre hydratation et hydroboration–oxydation pour préparer un alcool donné.
- □ Montrer que l'hydrogénation est une réduction (nombres d'oxydation, demi-équation électronique).
- □ Discuter des aspects thermodynamiques et cinétiques de l'hydrogénation à l'aide de données tabulées.
- □ Identifier les **types d'interactions entre le catalyseur hétérogène et les réactifs** ; en déduire l'addition syn.
- □ Représenter les produits de l'hydrogénation d'un alcène (addition syn) et préciser leur relation de stéréoisomérie (énantiomères, méso, diastéréoisomères).

- □ Prévoir quelle liaison C=C d'un polyène est hydrogénée en premier.
- □ Classer des alcènes isomères par stabilité à partir de leurs enthalpies d'hydrogénation.
- □ Choisir le catalyseur et la quantité de H_2 pour obtenir un alcane ou un alcène (Z) à partir d'un alcyne.

✓ Méthodes (Comment faire)

- □ **Prévoir le produit d'une hydratation** : écrire les deux carbocations possibles, garder le plus stable, y additionner l'eau.
- □ **Choisir une voie alcène → alcool** : Markovnikov → H_2O, H^+ cat. ; anti-Markovnikov → 1) BH_3, THF ; 2) H_2O_2, HO^-.
- □ **Représenter les produits d'une addition syn** : ajouter les deux atomes du même côté du plan, par une face puis par l'autre, et comparer les produits.
- □ **Choisir les conditions d'une hydrogénation** : alcène → alcane (H_2 ; Pt, Pd/C ou Ni) ; alcyne → alcane (H_2 en excès, Pt) ; alcyne → alcène (Z) (H_2, Pd de Lindlar).
- □ **Exploiter des tables thermodynamiques** : loi de Hess pour $\Delta_rH°$ et $\Delta_rS°$, puis $\Delta_rG° = \Delta_rH° - T\Delta_rS°$ et $K° = \exp(-\Delta_rG°/RT)$.

✓ Attitudes (Les pièges à éviter)

- □ Ne pas dire que, d'après Markovnikov, l'alcool majoritaire est forcément le plus substitué : raisonner sur le **carbocation**.
- □ Ne pas envisager d'addition (hydratation, hydroboration, dihydroxylation, hydrogénation douce) sur un **cycle aromatique**.
- □ Toujours tenir compte des conditions opératoires pour écrire un mécanisme : en catalyse acide, pas de base forte (HO^-, alcoolate…) ; c'est l'eau qui déprotone et H^+ est régénéré.
- □ Ne jamais faire apparaître de carbocation dans le mécanisme de l'hydroboration (mécanisme concerté).
- □ Écrire la séquence en **deux étapes distinctes** : 1) BH_3, THF ; 2) H_2O_2, HO^-.
- □ Ne pas confondre **adsorption** (fixation en surface) et absorption.
- □ Ne pas confondre stéréosélectif et stéréospécifique (Lindlar : stéréosélectif, pas stéréospécifique).
- □ Toujours préciser le catalyseur et la quantité de H_2 (1 éq. ou excès) : le produit en dépend.
- □ Indiquer (±) lorsqu'un carbone asymétrique est créé à partir de réactifs achiraux.
- □ Vérifier la cohérence des molécules dessinées avec la formule brute (la chaîne carbonée est inchangée).
- □ Vérifier la cohérence avec les données spectroscopiques (disparition de $\sigma_{C=C} \approx 1650$ cm^{-1} et des signaux à $\delta \approx 5–7$ ppm).