



DS 2 – 8 octobre 2016

*Orbitales atomiques et Orbitales moléculaires (PC - Problème)*

**Orbitales atomiques :**

- Interpréter une courbe de densité de probabilité de présence d'un électron.
- Prévoir, pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes, l'évolution du rayon et de l'énergie associés à une orbitale atomique.
- Dessiner l'allure des orbitales atomiques s, p et d.
- Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion dans son état fondamental.
- Connaître les évolutions de la charge effective, rayon atomique, électronégativité et polarisabilité dans la classification.
- Relier l'évolution de l'énergie associée à une orbitale atomique à l'électronégativité.
- Relier le rayon associé aux orbitales de valence d'un atome à sa polarisabilité.

**Orbitales moléculaires :**

- Reconnaître le caractère liant, antiliant, non liant d'une orbitale moléculaire.
- Identifier la symétrie  $\sigma$  ou  $\pi$  d'une orbitale moléculaire.
- Proposer une représentation conventionnelle d'une OM tenant compte d'une éventuelle dissymétrie du système.
- Justifier la dissymétrie d'une OM obtenue par interaction d'OA centrées sur des atomes d'éléments différents.
- Justifier l'existence d'interactions entre orbitales de fragments en termes de recouvrement ou d'écart d'énergie.
- Peupler d'électrons un diagramme d'orbitales moléculaires.
- Etablir la configuration électronique d'une molécule.

**Réactivité**

- Enoncer et utiliser le théorème de Fukui.
- Reconnaître les sites nucléophile et/ou électrophile à partir de données orbitales.
- Comparer les réactivités de deux composés à partir de données orbitales.
- Evaluer une géométrie optimale d'approche des réactifs à l'aide de données orbitales.

*Chimie des solutions (PCSI - Problème)*

- Ecrire l'équation de réaction modélisant la transformation prépondérante en tenant compte des espèces majoritaires.
- Calculer et interpréter la valeur d'une constante d'équilibre.
- Déterminer la composition d'une solution à la fin d'une transformation totale ou équilibrée.
- Exploiter une courbe de titrage :
  - Reconnaître des cas de titrages simultanés ou successifs
  - Ecrire les relations aux équivalences
  - Utiliser les coordonnées d'un point pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre.
- Justifier l'allure d'une courbe de suivi conductimétrique
- Justifier la valeur du pH de la solution dans le bécher :
  - à l'origine du titrage,
  - à l'équivalence
  - ou quand  $V \rightarrow \infty$ .
- Tracer une courbe  $pS = f(\text{pH})$

## Symbolisme de la chimie organique :

- Reconnaître les groupes fonctionnels : alcool, aldéhyde, cétone, alcène, acide carboxylique, amine, ester, dérivé halogéné des alcanes. Pour chacun, savoir si on l'utilise plutôt en tant que nucléophile ou électrophile.
- Reconnaître une substitution, une élimination et une addition.
- Reconnaître une oxydation ou une réduction.
- Ecrire les formules mésomères possibles d'une structure.

## Substitution nucléophile :

- Ecrire les mécanismes de  $S_N1$  et  $S_N2$ .
- Argumenter le choix d'un mécanisme  $S_N1$  ou  $S_N2$  au moyen d'arguments physiques (pas de « trucs ») :
  - $S_N1$  envisageable si le carbocation intermédiaire est stabilisé.
  - $S_N2$  envisageable si les sites réactifs sont accessibles (peu encombrés)

## Eliminations :

- Elimination sur un dérivé halogéné = milieu basique et chauffage, mécanisme E2.
- Elimination sur alcool = milieu acide et chauffage, mécanisme E1.

## Additions nucléophiles :

- Ecrire le mécanisme d'addition d'un organomagnésien mixte ou d'un hydrure sur un aldéhyde ou une cétone.
- A partir de la structure d'un alcool, proposer des réactifs (RMgX ou hydrure sur carbonyle).

## Conversion des alcools :

- Alcools en tant qu'électrophiles :
  - Proposer des conditions pour faciliter le départ du groupe -OH (activation électrophile) :
    - Travail en milieu acide
    - Ou passage par un éther sulfonique (tosylate ou mésylate)
  - Proposer des réactifs et conditions expérimentales pour convertir un alcool en :
    - Dérivé halogéné d'un alcane :  $R-OH \rightarrow R-X$
    - Composé éthylénique (double liaison  $C=C$ )
- Alcools en tant que nucléophiles :
  - Proposer des conditions pour améliorer la nucléophilie des alcools : formation d'un alcoolate
  - Proposer une méthode pour former un étheroxyde ( $R-OH \rightarrow R-O-R'$ ).

## Composés carbonylés :

- Ecrire le mécanisme de l'acétalisation des carbonylés.

## Oxydo-réduction en chimie organique :

- Ecrire une demi-équation d'oxydation ou de réduction.
- Déterminer le (ou les) produits d'oxydation d'un alcool selon sa classe.
- Identifier le produit d'une oxydation de Lemieux-Johnson.
- Identifier le produit de l'action du tétrahydruroborate de sodium  $NaBH_4$  sur un composé carbonyle.

## Spectroscopies IR et RMN $^1H$ :

- Établir ou confirmer une structure à partir de tables de données spectroscopiques (nombres d'onde, déplacements chimiques, constantes de couplage).
- Justifier la multiplicité d'un signal (couplages AX ou AMX) en RMN  $^1H$ .