



DS 3 – 12 novembre 2016

Orbitales moléculaires (PC - Problème)

Orbitales moléculaires :

- Reconnaître le caractère liant, antiliant, non liant d'une orbitale moléculaire.
- Identifier la symétrie σ ou π 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'écarts d'énergie.
- Peupler d'électrons un diagramme d'orbitales moléculaires.
- Etablir la configuration électronique d'une molécule.

Réactivité :

- 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.

Cinétique chimique (PCSI - Diagnostic)

Loi de vitesse d'une réaction :

- Repérer l'une des situations conduisant à simplifier une loi de vitesse :
 - Dégénérescence de l'ordre
 - Proportions stœchiométriques
- Déterminer un ordre de réaction à l'aide de l'une des méthodes suivantes :
 - Méthode différentielle
 - Méthode des temps de demi-réaction
 - **Méthode intégrale**
- Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique.
- Exploiter des données de mesures physiques (absorbance, conductivité, pression, ...) pour déterminer la concentration d'une espèce et/ou valider un ordre de réaction.

Modélisation microscopique (établissement de la loi de vitesse à partir d'un mécanisme postulé) :

- Exprimer la loi de vitesse d'un acte élémentaire.
- Reconnaître les conditions d'utilisation des approximations :
 - AEQS
 - AECD
 - Pré-équilibre rapide
- Établir la loi de vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme réactionnel.

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

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 (milieu acide ou passage aux esters sulfoniques).
 - 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 une méthode pour former un étheroxyde (méthode de Williamson).

Composés carbonylés :

- Ecrire l'équation de réaction (ajustée d'une acétalisation)
- Ecrire le mécanisme de l'acétalisation.
- Indiquer les caractéristiques (cinétiques et thermodynamiques) et les moyens pour obtenir un bon rendement.

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 tétrahydroborate 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.
- Justifier la multiplicité d'un signal (couplages AX ou AMX) en RMN 1H .

Mécanisme $A_N + E$:

- Proposer et/ou analyser différents moyens d'activation d'un groupe carboxyle.
- Expliquer comment obtenir un bon rendement de préparation ou d'hydrolyse d'ester.
- Ecrire les mécanismes réactionnels, les équations de réaction et les caractéristiques des transformations suivantes :
 - Estérification à partir d'un acide carboxylique
 - Formation d'un ester ou d'un amide à partir d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide
 - Hydrolyse basique d'un ester ou d'un amide
- Utiliser la formation des esters et des amides dans le cadre d'une stratégie de synthèse nécessitant une protection.

Réaction de Diels-Alder :

- Déterminer un produit (ou les réactifs) d'une réaction de Diels-Alder.
- Justifier à l'aide de données orbitales, les effets des groupements portés par les réactifs sur :
 - La cinétique
 - Les sélectivités éventuelles (régiosélectivité, stéréosélectivité, diastéréosélectivité endo/exo).