



Quinzaine 8 : 5 février – 2 mars

Modélisation quantique (PC)

COURS/EXERCICE

- **Interaction de deux OA**
 - Présenter les règles nécessaires à la combinaison de deux OA,
 - Identifier des orbitales orthogonales à partir de leurs représentations.
 - Établir le diagramme d'OM relatif à la combinaison de deux OA (niveaux d'énergie et représentation conventionnelle des OM en tenant compte d'une éventuelle dissymétrie).
 - Utiliser la condition de normalisation pour déterminer les coefficients d'une combinaison linéaire de deux OA identiques.
 - Associer une courbe d'isodensité à une représentation conventionnelle d'OM.
 - Identifier le caractère liant/non-liant/anti-liant d'une OM.
 - Identifier la nature σ ou π d'une OM.
 - Établir ou interpréter le diagramme d'OM d'un édifice diatomique symétrique A_2 ou dissymétrique AB (diagramme simple ou corrélé).
 - Décrire l'occupation des niveaux d'énergie.
 - Calculer l'indice de liaison d'une entité diatomique et interpréter l'évolution de la longueur de liaison ou
 - Comparer les prévisions du modèle des OM et du modèle de Lewis.
- **Méthode des fragments**
 - Énoncer les règles d'interaction de deux orbitales.
 - Identifier des orbitales pouvant interagir (analyse des symétries, critère énergétique).
 - Représenter les OM construites par interactions d'orbitales appartenant à deux fragments.
 - Décrire l'occupation des niveaux d'un diagramme d'orbitales moléculaires.
 - Tenir compte d'une dissymétrie énergétique pour représenter des OM issues de combinaison d'orbitales de fragments.
 - Identifier les orbitales frontalières à partir d'un diagramme d'orbitales moléculaires de valence fourni.
 - Interpréter un diagramme d'orbitales moléculaires obtenu par interaction des orbitales de deux fragments, fournies.
 - Identifier le caractère σ ou π d'un OM.
 - Construire le système π d'édifices simples.
 - Interpréter la géométrie privilégiée d'édifices moléculaires.

Cristallographie (PCSI)

COURS/EXERCICES

- Représenter une maille conventionnelle.
- Déterminer une population, une coordinence, une compacité, une masse volumique à partir de la description d'une maille.
- Positionner et dénombrer les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques dans une maille cubique à faces centrées. Déterminer leur habitabilité.
- Justifier la stabilité d'un cristal ionique par l'analyse des conditions de tangence ou non-tangence.

Réactivité nucléophile des énolates (PC)

COURS/EXERCICES

- Représenter le(s) énol(s) isomère(s) d'une espèce énolesable.
- Identifier un énol et représenter l'aldéhyde ou la cétone dont il est l'isomère.
- Représenter la base conjuguée d'une espèce énolesable et justifier sa stabilisation à l'aide du formalisme de la mésomérie.
- Proposer ou justifier le choix d'une base permettant de déprotoner une espèce énolesable.
- Justifier la réactivité nucléophile ambivalente de l'énolate dans le formalisme de la mésomérie ou par l'analyse de ses orbitales frontalières.
- Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et interpréter la régiosélectivité de l'alkylation de l'énolate.
- Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant d'obtenir un aldol, un cétole, une α -énone.
- Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les meilleures conditions expérimentales de préparation d'un aldol (d'un cétole) issu d'une aldolisation croisée.
- Justifier par la compétition avec l'aldolisation l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.
- Justifier la régiosélectivité de la crotonisation en présence d'une base.
- Interpréter la régiosélectivité de la réaction de Michael.
- Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant de réaliser une addition de Michael sur une α -énone.

Addition nucléophile suivie d'élimination (PC)

COURS/EXERCICES

- Comparer (et justifier) la réactivité des familles dérivées des acides carboxyliques vis-à-vis de nucléophiles.
- Proposer (et justifier) des conditions expérimentales pour transformer un acide carboxylique en ester, en amide en chlorure d'acyle, en anhydride d'acide ou pour former un nitrile.
- Proposer (et justifier) des conditions expérimentales pour transformer un ester ou un amide en acide carboxylique.
- Écrire les mécanismes réactionnels correspondants à ces transformations.

Utilisation de nucléophiles forts (hydrures complexés et organométalliques)

COURS ou APPLICATION

- Déterminer les produits obtenus par action d'un réactif organométallique ou d'un hydrure complexé sur un aldéhyde, une cétone, un époxyde, le dioxyde de carbone, un ester ou une α -énone.
- Proposer des réactifs et conditions opératoires dans le cadre d'une analyse rétro-synthétique.
- Écrire des mécanismes réactionnels pour rendre compte de ces transformations.
- Présenter la synthèse d'un organomagnésien.