

Programme des colles de chimie PC*

Semaine 17 : du 21 au 25 février 2022

Les raisonnements orbitaux et la réaction de Diels-Alder peut intervenir dans des synthèses faisant appel à l'ensemble des réactions déjà vues.

Orbitales moléculaires et application à l'étude de la réaction de Diels-Alder

Obtention des orbitales moléculaires par CLOA : principes de base, interaction entre deux OA identiques sur deux centres : s-s, p-p avec recouvrement axial, p-p avec recouvrement latéral. Interaction entre OA d'énergies différentes. OA orthogonales.

Orbitales moléculaires de molécules diatomiques : principe de construction du diagramme d'OM, construction du diagramme du dioxygène (sans corrélation s-p). Autres exemples de diagrammes de molécules diatomiques : HF, CO. Ordre de liaison.

Construction d'un diagramme d'OM par la méthode des fragments : exemple de molécules AH₂ linéaires et coudées, exemple du méthanal (fragments CO + H₂). Le programme demande que les fragments soient fournis, la construction complète n'est pas exigible (voir capacités ci-dessous).

Prévision de la réactivité à partir des OM : approximation des orbitales frontalières, exemples de l'addition nucléophile d'un organomagnésien sur le carbonyle et d'un mécanisme SN₂.

Réaction de Diels-Alder : description orbitale, régiosélectivité (interprétation orbitale), stéréospécificité supra/supra, préférence de l'approche endo dans certains cas. Réaction inverse, exemple du cyclopentadiène.

Attention, la théorie de Hückel est hors-programme. Les orbitales déterminées dans le cadre de cette théorie devront être présentées de manière à être exploitables sans connaître le formalisme associé : les paramètres α et β ne sont pas connus, la modélisation du méthyle non plus, le décompte des électrons π n'est pas vu de manière explicite...

Capacités exigibles :

- Identifier les conditions d'interaction de deux orbitales atomiques : recouvrement et critère énergétique (tous exercices).
- Construire des orbitales moléculaires de molécules diatomiques par interaction d'orbitales atomiques du même type (s-s, p-p).
- Reconnaître le caractère liant, antiliant, non liant d'une orbitale moléculaire à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité.
- Identifier la symétrie σ ou π d'une orbitale moléculaire à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité.
- Proposer une représentation conventionnelle d'une orbitale moléculaire tenant compte d'une éventuelle dissymétrie du système. Justifier la dissymétrie d'une orbitale moléculaire obtenue par interaction d'orbitales atomiques centrées sur des atomes d'éléments différents.
- Prévoir l'ordre énergétique des orbitales moléculaires et établir qualitativement un diagramme énergétique d'orbitales d'une molécule diatomique.
- Justifier l'existence d'interactions entre orbitales de fragment en termes de recouvrement ou d'écart d'énergie.
- Décrire l'occupation des niveaux d'un diagramme d'orbitales moléculaires.
- 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.
- Relier dans une molécule diatomique l'évolution de la longueur et de la constante de force de la liaison à l'évolution de l'ordre de liaison.

- Utiliser les orbitales frontalières pour prévoir la réactivité nucléophile ou électrophile d'une entité (molécule ou ion).
- Interpréter l'addition nucléophile sur le groupe carbonyle et la substitution nucléophile en termes d'interactions frontalières.
- Comparer la réactivité de deux entités à l'aide des orbitales frontalières.
- Interpréter les résultats cinétiques, stéréochimiques et la régiosélectivité d'une réaction de Diels-Alder sous contrôle cinétique.
- Identifier les interactions orbitales principales et, le cas échéant, secondaires. Interpréter, le cas échéant, la préférence d'une approche de type endo.

Solides cristallins (révisions de première année)

Modèle du cristal parfait : description du cristal parfait, population, coordinence, compacité, masse volumique. Limites du modèle du cristal parfait. *Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles. Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie. Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie. Relier le rayon métallique, covalent, de Van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée. Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.*

Métaux et cristaux métalliques : description des modèles d'empilement compact de sphère identiques. Maille conventionnelle cubique à faces centrées et ses sites interstitiels. Alliages de substitution et d'insertion. *Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement. Localiser, dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité. Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux. Citer des exemples d'alliage et leur intérêt par rapport à des métaux purs. Prévoir la possibilité de réaliser des alliages de substitution ou d'insertion selon les caractéristiques des atomes mis en jeu.*

Solides macrocovalents et moléculaires. *Identifier les liaisons covalentes, les interactions de Van der Waals et les liaisons hydrogène dans un cristal de structure donnée. Relier les caractéristiques des liaisons de Van der Waals et des liaisons hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants. Comparer les propriétés macroscopiques du diamant et du graphite et interpréter les différences en relation avec les structures microscopiques (structures cristallines fournies).*

Solides ioniques. *Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques. Vérifier la tangence anion-cation et la non tangence anion-anion dans une structure cubique de type AB fournie, à partir des valeurs du paramètre de maille et des rayons ioniques.*

Remarques

Aucune structure n'est à connaître sauf la maille conventionnelle cubique à faces centrées. Toute autre maille devra être donnée dans l'énoncé par un schéma ou une description complète.