

PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

Semaine du 6/10 au 10/10

CONSTITUTION DE LA MATIERE : MODELISATION QUANTIQUE ET REACTIVITE

Chapitre 2 : Le modèle quantique de la liaison chimique – orbitales moléculaires

I. La théorie des orbitales moléculaires (OM)

II. Molécules diatomiques de la première période

III. Molécules de type A_2 des éléments de la deuxième période (de Li_2 à Ne_2)

IV. Molécules diatomiques hétéronucléaires AB

IV. Molécules plus complexes : méthode des fragments

1. L'hydruure de béryllium BeH_2
2. L'eau H_2O

Objectifs du chapitre

➤ Définitions

Approximation de Born-Oppenheimer, approximation orbitale, OM, CLOA, intégrale de recouvrement, OA qui interagissent, surface d'isodensité, recouvrement axial/latéral, OM liante/antiliante/non-liante, indice de liaison, OM dissymétrique, diagramme corrélé/non corrélé, orbitale de fragment, diagramme d'OM, orbitales frontalières, HO (haute occupée) et BV (basse vacante).

➤ Capacités exigibles :

- Identifier les conditions d'interaction de deux OA : recouvrement et critère énergétique
- Construire des OM de molécules diatomiques par interaction d'OA de même type (s-s, p-p)

- Reconnaître le caractère liant, antiliant ou non-liant d'une OM à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'isodensité
- Identifier la symétrie σ ou π d'une OM à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'isodensité
- 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.
- Prévoir l'ordre énergétique des OM et établir qualitativement un diagramme énergétique d'orbitale 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'énergie d'un diagramme d'OM
- Identifier les orbitales frontalières à partir d'un diagramme d'OM de valence fourni
- Interpréter un diagramme d'OM 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 la liaison
Identifier les orbitales frontalières à partir d'un diagramme d'OM de valence fourni
- Relier dans une molécule diatomique l'évolution de la longueur et de l'énergie de la liaison à l'évolution de l'ordre de la liaison

Chapitre 3 : Approximation des orbitales frontalières

I. Les différents types de sélectivité en chimie organique

1. Nucléophile et électrophile
2. Sélectivité d'une réaction
 - a) Chimiosélectivité
 - b) Régiosélectivité
 - c) Stéréosélectivité
3. Les effets électroniques
 - a) La gêne stérique
 - b) L'effet inductif et l'effet mésomère

PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

II. Les différents modes de contrôle d'une réaction chimique

1. Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique
2. Comment prévoir le produit majoritairement obtenu sous contrôle cinétique ?
 - b) Postulat de Hammond
 - c) Acte élémentaire endothermique ou exothermique

III. Approximation des orbitales frontalière (OF) et applications

3. Cadre de l'étude
4. Théorème de Fukui (1952) ou approximation des OF
5. Electrophilie et nucléophilie, des notions relatives
6. Applications
 - a) Comparer la réactivité de plusieurs composés
 - b) Identifier les sites électrophiles/nucléophiles pour expliquer la régiosélectivité
 - c) Déterminer une géométrie d'approche optimale pour expliquer la stéréosélectivité

Savoirs

➡ Définir les termes :

Contrôle frontalier, orbitales frontalières, HO, BV, réaction chimiosélective, réaction régiosélective, réaction stéréosélective.

➡ Capacités exigibles :

- 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.

REVISIONS DE PCSI – CHIMIE DES SOLUTIONS

Être capable de :

- Exprimer la constante d'acidité associée à un couple acido-basique
- Donner la relation du pH à l'équilibre d'une solution contenant un acide et sa base conjuguée (relation de Henderson)
- Calcul d'un pH simple, calcul d'un pH à partir d'un mélange d'acides et de bases ■ Donner les pKA des couples de l'eau
Construire le diagramme de prédominance d'un acide ou d'un polyacide
- Exprimer la constante d'équilibre d'une réaction acido-basique à partir des pKA des couples mis en jeu
- Enoncer la méthode de la réaction prépondérante.
- Utiliser un diagramme de prédominance pour vérifier si des espèces peuvent coexister ou sont incompatibles