

PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

Semaine du 13/10 au 15/10

CONSTITUTION DE LA MATIERE : MODELISATION QUANTIQUE ET REACTIVITE

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

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 ?
 - a) Postulat de Hammond
 - b) 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.

Chapitre 4 : Constitution et réactivité des complexes métalliques

I. Généralités sur les complexes

1. Définition
2. Nomenclature
3. Géométrie

II. Modélisation de la liaison métal-ligand

1. Systèmes d'axes, choix des orbitales, analyse des symétries
2. Diagramme d'interaction

III. Réaction de complexation et constante d'équilibre

1. Constantes de formation ou de dissociation globale d'un complexe
 - a. Constante de formation globale
 - b. Constante de dissociation globale
2. L'effet chélate

IV. Diagramme de prédominance et courbes de distribution

1. Construction d'un diagramme de prédominance gradué en pL
2. Courbes de distribution

Savoirs

➡ Définir les termes :

Complexe, ligand, ligand monodenté, ligand polydenté, coordinence d'un complexe, constante globale de formation/dissociation d'un complexe, ligand σ -donneur, effet chélate.

➡ Etre capable de :

- Reconnaître les sites de coordination d'un ligand à partir d'un schéma de Lewis.
- Etablir qualitativement le diagramme d'interaction entre une orbitale d'une entité du bloc d et une orbitale d'un ligand σ -donneur.
- Prévoir qualitativement l'influence de l'énergie de l'orbitale de l'entité du bloc d sur la stabilisation des électrons du ligand par la complexation.
- Extraire, de ressources disponibles, les données thermodynamiques pertinentes pour prévoir qualitativement l'état final d'un système siège d'une unique réaction de complexation ou pour interpréter des observations expérimentales.
- Interpréter l'effet d'un ligand polydenté sur la constante de formation d'un complexe