

PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

Semaine du 12/10 au 16/10

CONSTITUTION DE LA MATIERE : MODELISATION QUANTIQUE ET REACTIVITE

Chapitre 4 : Constitution et réactivité des complexes métalliques

I. Généralités sur les complexes

Définition
Nomenclature
Géométrie

II. Modélisation de la liaison métal-ligand

1. Systèmes d'axes, choix des orbitales, analyse des symétries
2. Diagramme d'interaction
3. Influence de l'énergie de l'OA d sur la stabilisation des électrons du ligand

III. Réaction de complexation et constante d'équilibre

1. Constantes de formation ou de dissociation globale d'un complexe
Constante de formation globale
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

➡ 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.
- Retrouver les valeurs des constantes thermodynamiques d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement).
- Interpréter l'effet d'un ligand polydenté sur la constante de formation d'un complexe

Chapitre 3 : Approximation des orbitales frontalières

I. Les différents types de sélectivité en chimie organique

4. Nucléophile et électrophile
5. Sélectivité d'une réaction
 - a) Chimiosélectivité
 - b) Régiosélectivité
 - c) Stéréosélectivité
6. 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

7. Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique
8. 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

9. Cadre de l'étude

PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

10. Théorème de Fukui (1952) ou approximation des OF
11. Electrophilie et nucléophilie, des notions relatives
12. 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 (cas de la SN2)

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 2 : Le modèle quantique de la liaison chimique : Orbitales moléculaires

IV. Molécules plus complexes : méthode des fragments

1. L'hydruide de béryllium BeH_2
2. L'eau H_2O
3. Le CO_2 (DM n°1)

Objectifs du chapitre

Savoirs

➡ Définir les termes :

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

PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

Exercices et corrigés envoyés le lundi 17/08