

# PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

Semaine du 16/10 au 21/10

CONSTITUTION DE LA MATIERE : MODELISATION QUANTIQUE ET REACTIVITE

**Chimie des solutions : TP n°1, dosages de mélanges d'acides ou de polyacides, dosages rédox (pour ceux qui n'ont pas encore été interrogés)**

## **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)

- c) Identifier les sites électrophiles/nucléophiles pour expliquer la régiosélectivité
- d) 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**

### **I. Généralités sur les complexes**

Définition  
Nomenclature  
Géométrie

### **II. Modélisation de la liaison métal-ligand**

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

### **III. Réaction de complexation et constante d'équilibre**

# PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

---

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

## V. Composition d'une solution siège d'équilibres de complexation

1. Formation d'un seul complexe (exercice)
2. Complexations compétitives
  - a) Compétition de ligands pour un même centre métallique
  - b) Compétition de cations centraux pour un même ligand
3. Influence du pH sur la stabilité d'un complexe
4. Influence de la complexation sur les réactions d'oxydoréduction

unique réaction de complexation ou pour interpréter des observations expérimentales.

- Utiliser les diagrammes de prédominance pour prévoir des espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
- Retrouver les valeurs des constantes thermodynamiques d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement).
- Interpréter, à l'aide du modèle orbitalaire, des différences de valeurs de constantes de formation de différents complexes.
- Interpréter l'effet d'un ligand polydenté sur la constante de formation d'un complexe

## Savoirs

### ➡ Définir les termes :

Complexe, ligand, ligand monodenté, ligand polydenté, coordinence d'un complexe, constante globale de formation/dissociation d'un complexe, complexe amphotère, ligand  $\sigma$ -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  $\sigma$ -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