

# PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

Semaine du 14/10 au 18/10

## 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
2. 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

1. Cadre de l'étude
2. Théorème de Fukui (1952) ou approximation des OF
3. Electrophilie et nucléophilie, des notions relatives
4. 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

3. Systèmes d'axes, choix des orbitales, analyse des symétries
4. Diagramme d'interaction
5. 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

# PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

## 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

### 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.
- 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

## REVISIONS DE PCSI – CHIMIE DES SOLUTIONS

### Chapitre : Réactions acido-basiques + TP n°1 Dosages de polyacides/mélanges d'acides

#### Etre 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  $pK_A$  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  $pK_A$  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