

PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

Semaine du 4/11 au 8/11

CONSTITUTION DE LA MATIERE : MODELISATION QUANTIQUE ET REACTIVITE

Chapitre 3 : Approximation des orbitales frontalières

I. Les différents types de sélectivité en chimie organique

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

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

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

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 σ -donneur, effet chélate.

PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

↻ 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.
- 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 :

Alcène, alcyne, hydratation d'un alcène

↻ Capacités exigibles :

- Prévoir ou justifier la régiosélectivité de l'hydratation d'un alcène à l'aide de la stabilité des carbocation intermédiaires.

TRANSFORMATION DE LA MATIERE EN CHIMIE ORGANIQUE

Chapitre 1 : Additions sur les doubles liaisons carbone-carbone

I. Présentation des hydrocarbures insaturés

1. Les alcènes
2. Les alcynes
3. Propriétés acido-basiques

II. Hydratation acido-catalysée des alcènes : synthèse d'alcools

1. Bilan et résultats expérimentaux
2. Mécanisme
3. Régiosélectivité