

Programme de colle Semaine 13

Du 5/01 au 9/01

**Révisions de première année :** Chimie organique : toute la PCSI + toute la PC

**TP :** suivi cinétique par spectrophotométrie

- Relation de Beer Lambert
- Méthode de la dégénérescence de l'ordre
- Méthode de fonctionnement d'un spectrophotomètre.
- Savoir expliquer pourquoi on choisit la longueur d'onde au maximum d'absorption du composé d'intérêt pour suivre la cinétique d'une réaction.

**TP :** Saponification

- Recristallisation : Montage + explication
  - Savoir expliquer l'utilisation d'un büchner, d'un banc Kofler
-

## Quantique Q1 : Exercices

<b>Introduction.....</b>	<b>2</b>
<b>I- Description quantique de l'électron.....</b>	<b>2</b>
A- Introduction à la mécanique quantique.....	2
1. La catastrophe ultraviolette.....	2
2. La nature ondulatoire de la lumière.....	2
3. Modèle de l'atome.....	3
B- Principe d'incertitude de Heisenberg.....	4
C- Notion de fonction d'onde.....	4
1. Définition.....	4
2. Interprétation physique de la fonction d'onde.....	5
3. Condition de normalisation pour la fonction d'onde :.....	5
4. Equation de schrödinger.....	5
<b>II- Étude quantique de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoides.....</b>	<b>6</b>
A- Orbitales atomiques.....	6
B- Nombres quantiques.....	8
1. Nombre quantique principal n.....	8
2. Nombre quantique secondaire (ou azimutal) l.....	8
3. Nombre quantique magnétique orbital ml.....	8
4. Nombre quantique magnétique de spin ms.....	9
C- Partie radiale de la fonction d'onde et rayon orbitalaire.....	10
D- Représentation standard de la partie angulaire de la fonction d'onde.....	10
<b>III- Orbitales atomiques des atomes polyélectroniques.....</b>	<b>12</b>
A- Complexité du problème et approximations.....	13
1. Prendre en compte l'ensemble des interactions rend impossible la résolution de l'équation de schrödinger.....	13
2. Approximation monoélectronique.....	13
3. Approximation de Slater.....	13
4. Évolution de la charge effective dans la classification périodique :.....	14
B- Orbitales de Slater.....	15
C- Configuration électronique fondamentale d'un atome et d'un ion.....	16
1. Principe d'exclusion de Pauli :.....	16
2. Règle de Klechkowski :.....	16
3. Méthode pour établir la configuration d'un atome ou d'un ion à l'état fondamental.....	16
4. Électron de coeur et de valence.....	17
5. Règle de Hund.....	17

## **Q2 : Exercices**

### **I- Approximations fondamentales.....**

- A- Approximation de Born-Oppenheimer.....
- B- Approximation monoélectronique.....
- C- Méthode CLOA.....

### **II- Diagramme d'OM d'espèces diatomiques de la première période.....**

- A. Interaction de deux orbitales atomiques de même nature : exemple de la molécule H<sub>2</sub>.....  
  - 1. Position du problème.....
  - 2. Diagramme d'orbitales moléculaires obtenu pour la molécule de dihydrogène.....
  - 3. Règles qualitatives simples déduites de ce diagramme.....
  - 4. Représentation graphique conventionnelle des orbitales moléculaires.....
- B. Configuration électronique et ordre de liaison.....  
  - 1. Règles de remplissage :.....
  - 2. Indice de liaison.....
- C. Cas d'un diagramme hétéronucléaire : HHe<sup>+</sup> d'espèces hétéronucléaires : analogie avec les espèces déduites.....  
  - 1. Position du problème.....
  - 2. Diagramme d'OM de HHe<sup>+</sup>, calculé par ordinateur.....
  - 3. Règles qualitatives simples qui peuvent-être déduites de ce diagramme.....
  - 4. Analyse du diagramme d'OM :.....

### **III- Diagramme d'OM d'espèces diatomiques de la deuxième période.....**

- A- Principe de construction du diagramme d'OM pour les molécules homonucléaires : exemple du dioxygène.....  
  - 1. Choix des orbitales atomiques à considérer pour la construction des OM du dioxygène :.....
  - 2. Diagramme d'OM de O<sub>2</sub>, calculé par ordinateur.....
  - 3. Représentation graphique conventionnelle des orbitales moléculaires pour la molécule de dioxygène.....
  - 4. Raisonnement pour savoir si deux orbitales atomiques se recouvrent.....
- B- Exemple d'un diagramme corrélé : diagramme d'OM du diazote.....
- C- Cas d'une molécule diatomique hétéronucléaire.....

- 1. Étude de la molécule HF :.....  
  - a. Construction du diagramme d'OM de la molécule HF .....
  - b. Analyse du diagramme d'OM de la molécule HF .....
  - c. Comparaison avec la théorie de Lewis.....
- 2. Étude de la molécule LiH  
  - a. Diagramme d'OM de LiH, calculé par ordinateur
  - b. Construction du diagramme d'OM
  - c. Analyse du diagramme d'OM de la molécule LiH
- 3. Application : Étude du monoxyde de carbone CO

### **IV- Orbitales moléculaires de molécules complexes : principe de la méthode des fragments**

- A. Principe de la méthode des fragments
- B. Exemple avec la molécule d'éthène
  - 1. Choix de la fragmentation :
  - 2. Orbitalles de fragment à considérer
  - 3. Prévision des orbitalles qui peuvent interagir ensemble
  - 4. Diagramme d'OM du carbène
  - 5. Comparaison avec la formule de Lewis
  - 6. Diagramme d'OM de l'éthène :
  - 7. Comparaison avec la formule de Lewis de l'éthène :

### **Q3 : Cours + Exercices**

#### **INTRODUCTION**

##### **I. Contrôle cinétique – Contrôle thermodynamique**

##### **II. Cinétique et réactivité**

- A. Loi d'Arrhénius
- B. Théorie de l'état de transition
- C. Postulat de Hammond

### **Q3 : Cours + Exercices proches du cours**

##### **III. Approximation des orbitalles frontalières**

- A. Principe de l'étude et différents types de contrôle
- B. Théorème de Fukui
- C. Nucléophile et électrophile

##### **IV. Prévision de la réactivité**

- A. Réactivité absolue
- B. Réactivité relative
- C. Sélectivité
  - 1. Régiosélectivité
  - 2. Stéreosélectivité

## **O4 : Cours**

### **I. Présentation de la réaction de Diels-Alder**

A. Un peu de vocabulaire : cycloaddition de Diels-Alder

#### **B. Résultats stéréochimiques et mécanisme**

1. Stéréospécificité par rapport au diénophile
2. Stéréospécificité par rapport au diène
3. Un mécanisme concerté, une syn addition

#### **C. Sous quel contrôle ?**

1. Pas de contrôle stérique
2. Pas de contrôle de charge
3. Un contrôle orbitalaire

### **II. Interprétation orbitalaire de la réaction de Diels-Alder**

A. Modèle d'étude : orbitales moléculaires d'un composé conjugué

1. La HO et la BV sont des orbitales moléculaires du système  $\pi$
2. La méthode de Hückel
3. Plus le système est conjugué, plus l'énergie de la HO augmente et plus l'énergie de la BV diminue

B. Réaction de Diels-Alder sous contrôle cinétique orbitalaire – Stéréospécificité de la réaction

1. Identifier l'interaction HO-BV privilégiée
2. Identifier l'approche privilégiée
3. L'approche supra-supra pour la réaction de Diels Alder

C. Régiosélectivité de la réaction de Diels-Alder

### **III. Aspect cinétique : règle d'Alder**

A. Constatations expérimentales

1. Augmentation de la vitesse lorsque le diénophile est substitué par des groupements électroattracteurs
2. Augmentation de la vitesse lorsque le diène est substitué par des groupements électrodonneurs
3. Règle d'Alder

B. Influence de différents effets électroniques sur les orbitales frontalières

1. Substituant électroattracteur (effet  $-I$ , effet  $-M$ )
2. Substituant électrodonneur (effet  $+I$ , effet  $+M$ , effet  $+H$ )
3. Hyperconjugaison

C. Explication orbitalaire de la règle d'Alder

D. Catalyse de la réaction de Diels-Alder