

Chimie
Programme de colle n°10

Semaine du 27 novembre au 2 décembre

Cours :

CQ1 – Description quantique de l'atome

Ordres de grandeurs au sein de l'atome (taille, masses, charges, énergies d'interactions)
Quantification de l'énergie et transition énergétique photo-induite
Notion de fonction d'onde, densité de charge et de masse électronique
Densité de probabilité de présence, condition de normalisation
Fonction d'onde et extension spatiale de l'électron, zone nodale
Orbitale atomique : définition, notion de partie radiale et de partie angulaire
Analyse de la partie radiale : rayon d'une orbitale, zones nodales, extension du nuage et polarisabilité
Partie angulaire : représentation schématique des OA s et p ; zones nodales. Conventions de représentation de la phase.
Représentation des OA par des surfaces isodensité
Lien énergie-spatialité (rayon & zone nodales)
Ions hydrogénoïdes : contraction des orbitales.
Atomes polyélectroniques : position du problème : approximation orbitale et écrantage ; charge nucléaire effective.
Levée partielle de dégénérescence par rapport aux hydrogénoïdes.
Lien énergie-spatialité-électronégativité.
Notion de spin
Etablissement de la configuration électronique de l'état fondamental pour l'atome et les ions mono-atomiques : principe d'exclusion de Pauli, Règle de Klechkowski, règle de Hund ; électrons de cœur, électrons de valence.
Classification périodique et configuration de valence, familles
Polarisabilité et rayon des OA de valence. Conséquences : interactions de London.

CQ2 – Description quantique de la liaison chimique

Nature de la liaison.
Problématique de la description : interactions entre particules.
Approximations pour le calcul de la structure électronique :

- Born-Oppenheimer : séparation des fonctions électroniques et nucléaires
- Approximation orbitalaire : écrantage, fonctions mono-électroniques : orbitales moléculaires ; normalisation et densité associée.
- Combinaisons linéaires d'OA : idée physique ; troncature de la base de projection

Critères d'interaction de deux OA : interférences d'ondes de matière, recouvrement ; approche graphique du recouvrement par analyse des symétries et anti-symétries par rapport aux surfaces nodales.
Recouvrement liant et antiliant
Interactions σ et π .
Modulation de l'intensité d'interaction par le critère énergétique : proportionnalité à $S^2/\Delta E$
Orbitales moléculaires de H_2 , des diatomiques homonucléaires de la 2^e période, de HF : base de projection, interactions entre OA, diagrammes énergétiques, formes des OM (représentations schématiques et surfaces isodensité). Analyse des cas de diagramme corrélé : hybridation s-p, critère énergétique d'interaction s-p. Notion de polarisation d'une OM pour les diatomiques dissymétriques.
Analyse d'un diagramme d'OM pour une molécule diatomique hétéronucléaire de la 2^e période
Indice de liaison ; lien avec les forces et longueurs de liaisons

Attention !

- Les représentations des OA d ne sont pas au programme ; elles doivent être fournies.
- Les formules des énergies et rayons des AO doivent être fournies.
- Le calcul de Z^* dans le modèle de Slater est hors-programme
- La construction d'un diagramme avec interactions s-p est hors-programme (seule son interprétation est exigible)

Stéréochimie

Méthode VSEPR (principe physique de la méthode et applications jusqu'à AX_6)
Stéréoisomérisation : conformation & configuration
Analyse conformationnelle en série aliphatique non cyclique ; ordre de grandeur des barrières conformationnelles ; conformère.
Diastéréoisomérisation Z/E & cis/trans
Chiralité & énantiomérisation ; stéréodescripteur R/S, règles de Cahn-Ingold-Prelog
Composés comportant un nombre pair d'atomes de carbone asymétriques : cas des composés méso
Activité optique, pouvoir rotatoire, loi de Biot
Séparation d'énantiomères ; séparation de diastéréoisomères
Stéréochimie dynamique :

- Stéréosélectivité ; stéréospécificité
- Inversion de Walden lors des S_N2
- Contrainte conformationnelle des éliminations E2
- Notion d'addition SYN ou ANTI sur les alcènes

Exercices : CQ1 ; stéréochimie