

PC* 2023/2024

Chimie
Programme de colle n°14

Semaine du 8 au 13 janvier

Cours :

CQ3 – Orbitales moléculaires et réactivité

Rappels sur la notion de contrôle thermodynamique et cinétique

Contrôle orbitalaire, approximation de Fukui

Règles de réactivités sous contrôle frontalier

Electrophilie et nucléophilie.

Interprétation orbitalaire de la S_N2 : BV d'un halogénoalcane (analogie avec une diatomique hétéronucléaire), site électrophile, examen des différentes approches : recouvrement ; interprétation de l'inversion de Walden

Interprétation orbitalaire de l' Ad_N : BV d'un composé carbonylé, site électrophile, angle d'attaque ; assistance électrophile : doublets non-liant d'un carbonyle, effet de la coordination d'un acide de Lewis.

Réaction de Diels-Alder : notion de cycloaddition, bilan, stéréochimie, régiosélectivité, règle d'Alder, mécanisme dans le formalisme des flèches de mouvement électronique : insuffisance de la description.

Orbitales frontalières du butadiène et de l'éthène : interactions frontalières. Maximisation du recouvrement : approche suprafaciale concertée.

Effets électroniques de substituants : interprétation orbitalaire de la règle d'Alder.

Régiosélectivité par maximisation du recouvrement.

Approche endo/exo et diastéréosélectivité dans le cas de diènes cycliques (les définitions endo et exo doivent être rappelées)

EC1 – Thermodynamique des réactions redox

Cellule électrochimique, différents types d'électrodes. ECS et ESH.

Pile : travail maximum récupérable et enthalpie libre ; lien entre charge et avancement ; capacité d'une pile ; force électromotrice et enthalpie libre de réaction ; fem standard, coefficient de température et entropie de réaction.

Potentiel d'électrode lien entre potentiel électrique et potentiel chimique : justification de la formule de Nernst.

Pseudo enthalpie libre d'une demi-équation redox. Extension de la loi de Hess aux combinaisons de demi-équations redox.

Notion de potentiel standard apparent.

Réactions redox en solution : équilibre et égalité des potentiels ; détermination du sens d'évolution d'un système hors-équilibre.

Exercices :

CQ1-3

Oxydoréduction PCSI & EC1