

## Spé PC\*: Chimie

### Programme du 17-03 au 22-03 c.-à-d. semaine n°29 du colloscope

#### Cours et exercices :

- PC Cinétique de l'oxydoréduction **paragraphe 1.5. page 17-18-19**  
Lien vitesse-intensité - montage à 3 électrodes  
Couples rapides, couples lents, surpotentiel, surpotentiel seuil (ou surtension...)  
Transfert de charge - transfert de matière  
Utilisation des courbes i-E pour des réactions spontanées et des piles  
Utilisation des courbes i-E pour des réactions forcées et des électrosynthèses (loi de Faraday)
- PC Réactivité des molécules organiques : **paragraphe 2.2. page 21**  
Approximation des orbitales frontières  
Retour sur la chimie organique ( $S_N2$ ,  $A_N$ ,  $A_E$  etc...) à l'aide des Orbitales frontières
- PC Réaction de Diels-Alder  
Aspect classique et orbitalaire

#### Questions de cours à préparer

1. Postulat de Hammond
2. Approche orbitalaire des  $A_N$ ,  $S_N2$
3. Catalyse de la réaction de Diels-Alder

## 1.5. Thermodynamique et cinétique des transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction **voir prog précédent**

### 2.2. Orbitales moléculaires et réactivité

La construction des diagrammes d'orbitales moléculaires est limitée aux cas des molécules diatomiques A<sub>2</sub> ou AB, sans mélange d'orbitales s et p. En revanche, les diagrammes d'interaction impliquant trois orbitales ou plus ne sont pas à construire mais sont fournis à l'étudiant·e qui doit pouvoir les interpréter : remplissage des niveaux, identification des orbitales frontalières HO et BV, analyse du caractère liant, antiliant ou non liant d'une orbitale moléculaire.

De même, la construction des diagrammes d'orbitales moléculaires de systèmes plus complexes est hors programme ; l'étudiant·e interprète ces diagrammes à partir des propriétés de deux fragments en interaction dont les orbitales sont fournies.

Dans le but de disposer de modèles simples applicables en chimie organique, l'approximation des orbitales frontalières permet de prévoir la réactivité électrophile ou nucléophile des entités mises en jeu ; ce modèle complète l'étude de l'addition nucléophile et de la substitution nucléophile abordées en première année. Ces orbitales peuvent être obtenues grâce à des logiciels ou à partir de bases de données.

<b>Prévision de la réactivité</b>  Approximation des orbitales frontalières.	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. Comparer la réactivité de deux entités à l'aide des orbitales frontalières.
--	---

### 3.2. Création de liaisons carbone-carbone

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Réaction de Diels-Alder</b> Diastéréosélectivité, stéréosélectivité, régiosélectivité, influence de la structure des réactifs sur la vitesse de la transformation (règle d'Alder).  Réaction de rétro-Diels-Alder.	Identifier les interactions orbitales mises en jeu entre les réactifs. Interpréter les résultats cinétiques, stéréochimiques et la régiosélectivité d'une réaction de Diels-Alder sous contrôle cinétique.