

Les notions d'atomistique de PCSI et du chapitre MQ1 restent exigibles pour traiter les exercices.

➡ **RÉVISIONS PCSI : EQUILIBRES D'OXYDO-RÉDUCTION, DIAGRAMMES POTENTIEL-pH (OU POTENTIEL-pL), TITRAGES POTENTIOMÉTRIQUES (Exercices)**

➡ **CHAPITRE MQ2 : ORBITALES MOLÉCULAIRES (Question de cours et Exercices)**

- I. NOTION D'ORBITALE MOLÉCULAIRE
- II. PRINCIPE DE CONSTRUCTION DES OM SUR UN EXEMPLE SIMPLE : LES MOLÉCULES DIATOMIQUES HOMONUCLÉAIRES DE LA PREMIÈRE PÉRIODE
  1. Description des OM (**vocabulaire à connaître : en phase/opposition de phase, OM liante/anti-liante, OM symétrique/antisymétrique**)
  2. Diagramme d'énergie
  3. Remplissage des OM
  4. Analyse d'un diagramme d'OM (*indice de liaison, énergie de stabilisation, propriétés magnétiques*)
- III. APPLICATION AUX MOLÉCULES DIATOMIQUES HOMONUCLÉAIRES DE LA DEUXIÈME PÉRIODE
  1. Choix des OA et des interactions à considérer
  2. Existence de deux types de recouvrement
  3. Diagramme non corrélé
  4. Diagramme corrélé (*sera fourni si besoin*)
  5. Analyse
- IV. APPLICATION AUX MOLÉCULES DIATOMIQUES HÉTÉRONUCLÉAIRES : EXEMPLE DE HF
- V. APPLICATION AUX MOLÉCULES COMPLEXES : MÉTHODE DES ORBITALES DE FRAGMENTS (ex. de BeH<sub>2</sub>)
- VI. POUR ALLER PLUS LOIN : INTERACTION À TROIS ORBITALES (ex. de LiH)

➡ **CHAPITRE MQ3 : PRÉVISION DE LA RÉACTIVITÉ EN CHIMIE ORGANIQUE (Question de cours, voire exercices simples s'il reste du temps ; le TD sera corrigé mercredi)**

- I. NOTION DE CONTRÔLE CINÉTIQUE ET THERMODYNAMIQUE
  1. Cadre de l'étude
  2. Compétition entre les deux types de contrôle
  3. Influence de l'expérimentateur
- II. PRÉVISION DE L'ORIENTATION DES RÉACTIONS
  1. Réaction sous contrôle thermodynamique
  2. Réaction sous contrôle cinétique
    - a. Postulat de Hammond
    - b. Etat de transition tardif
    - c. Etat de transition précoce
- III. CAS DU CONTRÔLE CINÉTIQUE ORBITALAIRE
  1. Approximation des orbitales frontalières
    - a. Orbitales frontalières HO et BV
    - b. Interactions entre orbitales
    - c. Règle de Fukui
  2. Nucléophilie et électrophilie
  3. Conséquences du contrôle orbitalaire sur la réactivité et la sélectivité d'une transformation
  4. Exemples (S<sub>N</sub>2, A<sub>N</sub> sur la fonction carbonyle)
  5. Limites de validité de l'approximation des orbitales frontalières

Révisions	Compétences exigibles
<b>Chapitre MQ2 : Orbitales moléculaires</b>	
	Connaître l'approximation de Born-Oppenheimer, l'approximation orbitale et le principe de la méthode CLAO.
	Connaître les conditions d'interaction de deux orbitales (critère énergétique et recouvrement).
	Définir les notions d'orbitale moléculaire, recouvrement liant et antiliant, orbitales $\sigma$ et $\pi$ .
	Construire et représenter de manière conventionnelle les OM issues de l'interaction de deux OA sur deux centres et dresser le diagramme d'interaction.
	Reconnaître le caractère liant, antiliant, $\sigma$ ou $\pi$ d'une orbitale.
	Etablir le diagramme d'OM non corrélé d'une molécule diatomique homonucléaire de la première ou de la deuxième période et en déduire sa configuration électronique.
	Commenter le diagramme d'OM de molécules diatomiques (indice de liaison, propriétés magnétiques...).
	Interpréter un diagramme d'orbitales moléculaires obtenus par interaction des orbitales de deux fragments.
<b>Chapitre MQ3 : Prévion de la réactivité en chimie organique (Cours voire exercices simples)</b>	
	Connaître les notions de contrôle cinétique et thermodynamique et les facteurs influençant le type de contrôle (température, durée de réaction).
	Interpréter des résultats expérimentaux en fonction du type de contrôle auquel est soumise une réaction.
	Représenter un diagramme d'énergie et utiliser le postulat de Hammond pour justifier la sélectivité d'une réaction.
	Définir et identifier les orbitales frontalières (OF) à partir d'un diagramme d'OM de valence fourni.
	Utiliser les OF pour prévoir la réactivité nucléophile ou électrophile d'une entité ou d'un ion.
	Prévoir si une réaction est possible et comparer la réactivité de deux entités à l'aide des OF.
	Expliciter à l'aide des OF la géométrie d'approche entre réactifs par principe du recouvrement maximum. En déduire la régiosélectivité ou la stéréosélectivité d'une réaction.
	Interpréter la $S_N$ , et l' $A_N$ sur le groupe carbonyle, en termes d'interactions frontalières.

<b>Révisions PCSI : Equilibres d'oxydo-réduction</b>	
	Connaître les notions d'oxydant, de réducteur, de couple rédox, de demi-pile, de pile, de force électromotrice, de capacité d'une pile.
	Connaître les couples de l'eau, des ions thiosulfate, permanganate, dichromate, hypochlorite, et du peroxyde d'hydrogène.
	Déterminer le nombre d'oxydant n.o. d'un élément et le relier à sa position dans la classification périodique des éléments.
	Savoir décrire la pile Daniell.
	Connaître les notions de potentiel d'électrode, potentiel standard et savoir appliquer la formule de Nernst.
	Savoir décrire les électrodes de référence (ESH, ECS).
	Tracer et exploiter des diagrammes de prédominance ou d'existence d'espèces rédox.
	Savoir définir et reconnaître une réaction de dismutation ou de médiamutation.
	Ecrire une demi-équation rédox, le bilan d'une réaction d'oxydoréduction et calculer sa constante d'équilibre.
	Déterminer le sens de fonctionnement d'une pile et calculer sa capacité.
	Prévoir le sens d'évolution d'une réaction rédox ou son caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé.
	Utiliser des piles pour déterminer des constantes thermodynamiques (complexation, précipitation...).
<b>Révisions PCSI : Diagrammes potentiel-pH (ou potentiel-pL)</b>	
	Notion de prédominance (d'une espèce en solution), d'existence (d'un solide).
	Savoir déterminer le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce chimique.
	Allure du diagramme E-pH de l'eau.
	Attribuer les différents domaines d'un diagramme E-pH ou E-pL fourni à des espèces données.
	Retrouver la pente d'une frontière oblique.
	Retrouver la position d'une frontière verticale.
	Prévoir la stabilité d'un état d'oxydation en fonction du pH ou du pL du milieu et repérer une dismutation ou une médiamutation.
	Retrouver une grandeur thermodynamique à partir d'un diagramme ( $pK_a$ , $\beta$ , $K_s$ , $E^\circ$ ...).
	Prévoir le caractère thermodynamiquement favorable ou non d'une transformation par superposition de diagrammes (en particulier discuter de la stabilité d'une espèce dans l'eau désaérée ( $H^+$ ou $H_2O(l)$ ) ou aérée ( $O_2(aq)$ )).
	Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.