

PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

Semaine du 24/03 au 28/03

MODELISATION QUANTIQUE ET REACTIVITE

Chapitre 5 : Complexe organométallique : structure électronique et activité catalytique

I. Diagrammes d'orbitales moléculaires de complexes octaédriques

1. Les différents types de ligands (rappels et compléments)
2. Diagrammes orbitales simplifiés avec des ligands π
 - a) Avec des ligands σ -donneur et π -donneur
 - b) Avec des ligands σ -donneur et π -accepteur
 - c) Cas du ligand éthène $H_2C=CH_2$
3. Décomptes électroniques
 - a) NO du centre métallique
 - b) NEV du complexe et règle des 18 électrons

II. Activité catalytique des complexes

1. Structure d'un cycle catalytique
2. Processus élémentaires
 - a) Echange de ligands
 - b) Addition oxydante et élimination réductrice
 - c) Insertion

↻ Définir les termes :

Ligand σ -donneur, ligand π -donneur (et σ -donneur), ligand π -accepteur (et σ -donneur), donation, rétrodonation, cycle catalytique, addition oxydante, élimination réductrice, insertion.

↻ Capacités exigibles :

- Reconnaître un ligand ayant des effets π à partir de la donnée de ses orbitales de valence

- Identifier les interactions orbitales possibles entre orbitales d d'un métal et le système π d'un alcène, du dihydrogène ou d'un ligand carbonyle
- Expliquer par une approche orbitale la coordination des systèmes π sur un fragment métallique donné.
- Interpréter la modification de réactivité d'un alcène par les phénomènes électroniques mis en jeu lors de sa coordination.
- Etablir l'équation de la réaction à partir d'un cycle catalytique donné.
- Distinguer catalyseur et précurseur de catalyseur.
- Déterminer la variation du nombre d'oxydation d'un métal au sein d'un complexe au cours d'une étape élémentaire d'un cycle donné.
- Reconnaître les étapes élémentaires d'un mécanisme donné.
- Donner le produit d'un acte élémentaire dont les réactifs sont précisés

CONVERSION ET STOCKAGE

Chapitre 1: Thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

I. Enthalpie libre associée à une demi-équation d'oxydo-réduction

1. Formule de Nernst associée à une demi-équation rédox
2. Enthalpie libre standard associée à une demi-équation

II. Réaction d'oxydo-réduction directe entre deux couples

1. Equilibre électrochimique
2. Evolution d'un système électrochimique

III. Cellules électrochimiques

1. Force électromotrice d'une cellule électrochimique
2. Fonctionnement en générateur
 - a) Polarité
 - b) Sens d'évolution
 - c) Pile usée
 - d) Grandeurs thermodynamique
 - e) Bilan d'énergie d'une pile réversible

PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

f) Capacité de la pile

3. Fonctionnement en récepteur (électrolyse)

IV. Détermination d'un potentiel standard inconnu grâce aux $\Delta_r G^\circ(\text{Ox/red})$

1. Calcul à partir d'autres E° de couples du même élément
2. Calcul à partir d'un potentiel standard et d'une constante d'équilibre

Savoirs

➤ Définir les termes :

Cellule électrochimique, pile, électrolyse, anode, cathode, force électromotrice (ou tension à vide), transformation forcée.

➤ Capacités exigibles :

- Énoncer la relation entre l'affinité chimique d'une réaction et les potentiels de Nernst des couples mis en jeu.
- Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydoréduction à partir des potentiels standard des couples.
- Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydoréduction à partir de données thermodynamiques (constantes d'équilibre, potentiels standard).
- Relier tension à vide d'une pile et enthalpie libre de réaction.
- Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.
- Décrire et justifier le fonctionnement d'une pile électrochimique.

TRANSFORMATION DE LA MATIÈRE EN CHIMIE ORGANIQUE

Chapitre 4C : Création de liaison C-C : Réaction de Diels-Alder

I. Caractéristiques de la réaction

1. Bilan
2. Mécanisme
3. Caractère renversable : rétro – Diels-Alder
4. Application du modèle des orbitales frontalières

II. Aspects cinétiques de la réaction de Diels-Alder

1. Conformation du diène
2. Influence des substituants et règle d'Alder

III. Régiosélectivité

1. Résultats expérimentaux
2. Justification de la régiosélectivité

IV. Stéréosélectivité

1. Résultats expérimentaux
2. Justification de la stéréosélectivité/stéréospécificité

Logiciels et site utiles : Chemtube3d :

<http://chemtube3d.com/DAtitle%20page.html4>

➤ Définir les termes :

Diène, diénophile, cycloaddition thermique, approche supra-supra (ou suprafaciale), interaction frontalière principale, réaction de rétro-Diels-Alder.

➤ Capacités exigibles :

- 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.