

## Chapitre 5 : Activité catalytique des complexes ; cycles catalytiques

### I. Diagramme d'orbitales moléculaires de complexes octaédriques

Les différents types de ligands (rappels et compléments)

Diagrammes orbitaux simplifiés avec des ligands  $\pi$

Avec des ligands  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -donneur

Avec des ligands  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -accepteur

Cas du ligand éthène  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

Décomptes électroniques

- NO du centre métallique
- Nombre total d'électrons de valence du complexe et règle des 18 électrons

### II. Activité catalytique des complexes

- Structure d'un cycle catalytique
- Processus élémentaires
  - Echange de ligands
  - Addition oxydante et élimination réductrice
  - Insertion et élimination non réductrice
- Etude de cycles catalytiques
  - Procédé Monsanto
  - Couplage de Heck
  - Polymérisation des alcènes par coordination
  - Hydroformylation – utilisation de complexes de rhodium (CCINP 2019)

## Objectifs du chapitre

### Savoirs

#### ➤ Définir les termes :

Ligand  $\sigma$ -donneur, ligand  $\pi$ -donneur (et  $\sigma$ -donneur), ligand  $\pi$ -accepteur (et  $\sigma$ -donneur), donation, rétrodonation, bloc d'un complexe, cycle catalytique, addition oxydante, élimination réductrice, insertion, élimination non réductrice.

#### ➤ Capacités exigibles :

- Reconnaitre un ligand ayant des effets  $\pi$  à partir de la donnée de ses orbitales de valence
- Identifier les interactions orbitales possibles entre orbitales d d'un métal et le système  $\pi$  d'un alcène, du dihydrogène ou d'un ligand carbonyle
- Interpréter la modification de réactivité d'un alcène, du monoxyde de carbone et du dihydrogène par les phénomènes électroniques mis en jeu lors de leur coordination.
- Etablir l'équation de la réaction catalysée à partir d'un cycle catalytique donné.
- Reconnaitre la nature d'une étape dans un cycle catalytique.
- Proposer un ou des produits plausibles d'une étape d'un cycle dont les réactifs sont donnés
- Identifier la nature des étapes intervenant lors de l'hydrogénation en catalyse homogène et de la polymérisation des alcènes par coordination, les cycles catalytiques étant fournis.
- Proposer une structure pour la macromolécule vinylique linéaire obtenue par polymérisation d'un alcène donné.

Déterminer la structure de l'alcène permettant de synthétiser une macromolécule vinylique linéaire donnée.

# PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

## CONVERSION ET STOCKAGE

### Chapitre 2: Cinétique des réactions d'oxydo-réduction

#### I. Cinétique électrochimique

1. Lien entre intensité du courant et vitesse de réaction
2. Etapes d'une réaction électrochimique
3. Le transfert de matière

#### II. Courbe intensité-potentiel associée à une électrode

1. Aspects expérimentaux
2. Allure des courbes intensité-potentiel
  - a) Système rapide
  - b) Système lent
  - c) Limitation par le transfert de matière
  - d) Allure des courbes  $i/E$  complète pour plusieurs couples

### Objectifs du chapitre

#### Définir les termes :

Transfert de charge, transfert de matière, couple rapide, couple lent, surpotentiel « seuil » anodique ou cathodique, palier de diffusion, courant limite de diffusion, potentiel mixte, espèce électroactive/électroinactive, « mur du solvant », domaine d'électroinactivité de l'eau, rendement faradique.

#### Capacités exigibles :

- Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant
- Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir de courbes courant-potentiel.
- Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion
- Relier qualitativement ou quantitativement à partir des courbes  $i-E$ , l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif, au nombre d'électrons échangés et à la surface immergée de l'électrode.
- Tracer l'allure de courbe  $i-E$  à partir de données de potentiels standard, concentrations et surpotentiels « seuil ».

## 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
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  $E^\circ$  de couples du même élément
2. Calcul à partir d'un potentiel standard et d'une constante d'équilibre

#### ➡ 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.