# PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

## Semaine du 10/11 au 14/11

## **CONSTITUTION DE LA MATIERE : MODELISATION QUANTIQUE ET REACTIVITE**

## Chapitre 4 : Constitution et réactivité des complexes métalliques

## I. Généralités sur les complexes

- 1. Définition
- 2. Nomenclature
- 3. Géométrie

#### II. Modélisation de la liaison métal-ligand

- 1. Systèmes d'axes, choix des orbitales, analyse des symétries
- 2. Diagramme d'interaction
- 3. Influence de l'énergie de l'OA d sur la stabilisation des électrons du ligand

# III. Réaction de complexation et constante d'équilibre

- Constantes de formation ou de dissociation globale d'un complexe Constante de formation globale Constante de dissociation globale
- 2. L'effet chélate

# IV. Diagramme de prédominance et courbes de distribution

- 1. Construction d'un diagramme de prédominance gradué en pL
- 2. Courbes de distribution

# V. Composition d'une solution siège d'équilibres de complexation

- 1. Formation d'un seul complexe (exercice)
- 2. Complexations compétitives
  - a) Compétition de ligands pour un même centre métallique
  - b) Compétition de cations centraux pour un même ligand
- 3. Influence du pH sur la stabilité d'un complexe
- 4. Influence de la complexation sur les réactions d'oxydoréduction

#### **Savoirs**

#### Définir les termes :

Complexe, ligand, ligand monodenté, ligand polydenté, coordinence d'un complexe, constante globale de formation/dissociation d'un complexe, complexe amphotère, ligand  $\sigma$ -donneur, effet chélate.

# Etre capable de :

- Reconnaitre les sites de coordination d'un ligand à partir d'un schéma de Lewis.
- Etablir qualitativement le diagramme d'interaction entre une orbitale d'une entité du bloc d et une orbitale d'un ligand σ-donneur.
- Prévoir qualitativement l'influence de l'énergie de l'orbitale de l'entité du bloc d sur la stabilisation des électrons du ligand par la complexation.
- Extraire, de ressources disponibles, les données thermodynamiques pertinentes pour prévoir qualitativement l'état final d'un système siège d'une unique réaction de complexation ou pour interpréter des observations expérimentales.
- Utiliser les diagrammes de prédominance pour prévoir des espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
- Retrouver les valeurs des constantes thermodynamiques d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement).
- Interpréter, à l'aide du modèle orbitalaire, des différences de valeurs de constantes de formation de différents complexes.
- Interpréter l'évolution du caractère oxydant ou réducteur d'une entité par complexation.
- Interpréter l'effet d'un ligand polydenté sur la constante de formation d'un complexe

# PROGRAMME DE COLLES – CHIMIE – PC

## TRANSFORMATION DE LA MATIERE EN CHIMIE ORGANIQUE

## Chapitre 1: Additions sur les doubles liaisons carbone-carbone

## I. Présentation des hydrocarbures insaturés

- 1. Les alcènes
- 2. Les alcynes
- 3. Propriétés acido-basiques

## II. Hydratation acido-catalysée des alcènes : synthèse d'alcools

- 1. Bilan et résultats expérimentaux
- 2. Mécanisme
- 3. Régiosélectivité

## III. Hydroboration-oxydation: synthèse d'alcools primaires

- 1. Réactivité du borane et bilan
- 2. Mécanisme et caractéristiques de la réaction
- 3. Utilisation en synthèse

## IV. Hydrogénation catalytique des alcènes et des alcynes

- 1. Hydrogénation en catalyse hétérogène
  - Bilan
  - Catalyseur et mécanisme
  - Régiosélectivité et stéréosélectivité
- 2. Hydrogénation en catalyse homogène
  - Catalyseur
  - Sélectivité en catalyse homogène
- 3. Hydrogénation des alcynes

# Objectifs du chapitre

#### **Savoirs**

#### Définir les termes :

Alcène, alcyne, hydratation d'un alcène, hydroboration, addition syn, catalyse homogène, catalyse hétérogène, catalyseur « empoisonné »

## Capacités exigibles :

- Prévoir ou justifier la régiosélectivité de l'hydratation d'un alcène à l'aide de la stabilité des carbocation intermédiaires.
- Prévoir ou justifier la régiosélectivité de l'hydroboration à l'aide des effets stériques.
- Hydrogénation catalytique : identifier les différents types d'interactions entre le catalyseur hétérogène et les réactifs.
- Interpréter la stéréospécificité syn de l'addition du dihydrogène à l'aide du mécanisme en catalyse hétérogène.
- Identifier les processus élémentaires intervenant lors de l'hydrogénation d'un alcène en catalyse homogène.

## **TOUTE LA CHIMIE ORGANIQUE DE PCSI**

Tous les bilans et mécanismes demandés dans le DM n°2 Sciences.