

## ➡ CHAPITRE MQ4 : LES COMPLEXES MÉTALLIQUES EN SOLUTION (Cours et exercices)

- I. STRUCTURE DES COMPLEXES MÉTALLIQUES
  1. Définition et exemples
  2. Nomenclature
  3. Nature de la liaison entre l'entité centrale et le ligand
- II. STABILITÉ DES COMPLEXES MÉTALLIQUES EN SOLUTION AQUEUSE
  1. Constantes associées aux équilibres de complexation
  2. Effet chélate
  3. Echelle de  $pK_d$
  4. Diagramme de prédominance
  5. Diagrammes de distribution
  6. Détermination de la composition d'une solution siège d'un équilibre de complexation

Remarques :

- » Les représentations conventionnelles des orbitales  $d$  du métal doivent être fournies.
- » Les constantes d'équilibre disponibles dans les données des exercices doivent être accompagnées des équations des réactions de complexation correspondantes.

## ➡ RÉVISIONS PCSI : CINÉTIQUE CHIMIQUE : Cinétique macroscopique, Cinétique microscopique (**Exercices**) (fin des révisions, un DM, un DS et un TP ont été faits)

## ➡ CHAPITRE MQ5 : ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES COMPLEXES (Cours et exercices, le TD sera corrigé mercredi mais des exemples ont été traité en cours)

- I. MODIFICATION DE LA RÉACTIVITÉ D'UN LIGAND
  1. Retour sur le ligand carbonyle
  2. Cas particulier du ligand alcène
  3. Cas particulier du ligand dihydrogène  $H_2$
- II. STRUCTURE GÉNÉRALE DES CYCLES CATALYTIQUES
  1. Définition
  2. Exemple : Procédé « oxo »
- III. PROCESSUS ÉLÉMENTAIRES
  1. Association/dissociation de ligands
  2. Echange de ligands
  3. Addition oxydante (AO) / Elimination réductrice (ER)
  4. Insertion / Elimination non réductrice (= désinsertion)
- IV. ETUDE DE CYCLES CATALYTIQUES
  1. Objectifs
  2. Hydrogénation des dérivés éthyléniques en catalyse homogène
  3. Polymérisation des alcènes par coordination

Remarques : Le calcul du nombre d'électrons de valence d'un complexe est hors-programme.

Révisions	Compétences exigibles
<b>Chapitre MQ4 : Les complexes métalliques en solution aqueuse</b>	
	Reconnaître le(s) site(s) 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 $\sigma$ -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.
	Interpréter, à l'aide du modèle orbitalaire, des différences de valeurs de constante de formation de différents complexes.
	Reconnaître un ligand ayant des effets $\pi$ à partir de la donnée de ses orbitales de valence.
	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 de constantes thermodynamiques d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement).
	Interpréter l'effet d'un ligand polydenté sur la constante de formation d'un complexe.
	Préparer, analyser, caractériser ou déterminer la constante de formation d'un complexe d'une entité du bloc d.
	Mettre en œuvre une réaction de complexation pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse.
<b>Chapitre MQ5 : Activité catalytique des complexes</b>	
	Identifier les interactions orbitalaires possibles entre orbitales atomiques d d'un métal et un alcène, le monoxyde de carbone et le dihydrogène, et interpréter la modification de réactivité par les phénomènes électroniques mis en jeu lors de leur coordination.
	Établir l'équation de la réaction catalysée à partir de la donnée d'un cycle catalytique. Distinguer catalyseur et précurseur de catalyseur.
	Reconnaître la nature d'une étape élémentaire dans un cycle catalytique donné.
	Proposer un ou des produits plausibles d'un 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, et inversement.

<b>Révisions PCSI : Cinétique macroscopique (Exercices)</b>	
	Définition des vitesses volumiques
	Notion d'ordre d'une réaction
	Loi d'Arrhenius
	Temps de demi-réaction
	Intégration des lois de vitesse simples (ordres 0, 1 ou 2)
	Vérification d'une relation par régression linéaire
	Reconnaître une situation de dégénérescence d'ordre ou un mélange stœchiométrique
	Détermination de l'ordre d'une réaction par exploitation de résultats expérimentaux
<b>Révisions PCSI : Cinétique microscopique (Exercices)</b>	
	Distinguer une équation bilan d'un acte élémentaire et connaître les propriétés des actes élémentaires.
	Distinguer un intermédiaire réactionnel d'un état de transition.
	Tracer ou commenter des profils réactionnels.
	Ecrire la loi de vitesse d'un acte élémentaire et la vitesse de formation ou consommation d'une espèce apparaissant dans plusieurs actes élémentaires.
	Retrouver l'expression de la loi de vitesse d'une réaction à partir de son mécanisme en utilisant les approximations adéquates (AEQS : approximation de l'état quasi-stationnaire, AECD : approximation de l'étape cinétiquement déterminante, équilibre rapidement établi)
	Modélisation d'une transformation par deux actes élémentaires opposés, ou par une succession de plusieurs actes élémentaires successifs.
	Relier la constante thermodynamique d'équilibre aux constantes de vitesse dans le cas d'une transformation modélisée par deux actes élémentaires opposés.
	Reconnaître un effet catalytique dans un mécanisme ou sur un profil réactionnel. Reconnaître un effet de sélectivité par action d'un catalyseur. Identifier les interactions mises en jeu entre le site actif d'une enzyme et son substrat et interpréter le rôle catalytique de l'enzyme.
	Etablir la loi de vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme de catalyse enzymatique fourni.