

# PROGRAMME DE COLLES DE CHIMIE PC\*1

## SEMAINE N°18 : 16 AU 21 MARS

### COURS

## CHAPITRE 3 : TRANSFORMATIONS REDOX FORCES : ELECTROLYSEURS ET ACCUMULATEURS

### Introduction

#### I. Étude de l'électrolyseur

##### I.1 Exemple de l'électrolyse de l'eau

###### I.1.1 Dispositif expérimental

###### I.1.2 Interprétation thermodynamique

###### I.1.3 Interprétation cinétique

##### I.2 Électrolyse compétitive

###### I.2.1 Méthode d'étude d'une électrolyse compétitive

###### I.2.2 Application : étude du procédé chlore-soude

###### I.2.3 Application : électrosynthèse de l'étain par procédé à anode soluble

###### I.2.4 Application : hydrométallurgie du zinc (cimentation et électrolyse)

##### I.3 Bilan : caractéristiques d'un électrolyseur

#### II. Étude de l'accumulateur électrochimique

##### II.1 Étude d'un exemple

##### II.2 Bilan : caractéristiques d'un accumulateur

## CHAPITRE 4 : ACTIVITE CATALYTIQUE DES COMPLEXES

### I. Rappels sur les complexes de métaux de transition

#### I.1 Définitions et exemples

#### I.2 Nombre d'oxydation du métal dans un complexe

### II Nature de la liaison métal-ligand – influence sur les propriétés des ligands

#### II.1 Principe de l'étude orbitale des complexes de métaux de transition

##### II.1.1 Orbitales atomiques du centre métallique

##### II.1.2 Orbitales moléculaires des ligands

#### II.2 Ligands $\sigma$ -donneurs

##### II.2.1 Modèle : ligand hydruro $H^-$

##### II.2.2 Généralisation : donation $\sigma$

##### II.2.3 Exemples de ligands s-donneurs

##### II.2.4 Stabilité des orbitales du complexe

#### II.3 Ligands $\pi$

##### II.3.1 Ligands $\pi$ -donneurs

##### II.3.2 Ligands $\pi$ -accepteurs

#### II.4 Étude de quelques ligands

##### I.4.1 Cas de l'ammoniac $NH_3$

##### I.4.2 Cas du chlorure $Cl^-$

##### I.4.3 Cas du monoxyde de carbone $CO$

##### I.4.4 Cas de l'éthène $C_2H_4$

##### I.4.5 Cas du dihydrogène

- III. Processus élémentaires des cycles catalytiques
  - III.1 Complexation et dissociation
  - III.2 Substitution de ligands
  - III.3 Addition oxydante et élimination réductrice
    - III.3.1 Addition oxydante AO
    - III.3.2 Élimination réductrice ER
  - III.4 Insertion et élimination non réductrice (ou désinsertion)
    - II.4.1 Insertion
    - II.4.2 Élimination non réductrice (ou désinsertion)
- IV. Applications
  - IV.1 Hydrogénation des alcènes en catalyse homogène
    - IV.1.1 Conditions opératoires
    - IV.1.2 Cycle catalytique
    - IV.1.3 Catalyseur et précurseur de catalyseur
    - IV.1.4 Bilan de la réaction
    - IV.1.5 Sélectivité
  - IV.2 Polymérisation des alcènes : le procédé Ziegler-Natta

## CHAPITRE 7 : CREATION DE CYCLES CARBONES : REACTION DE DIELS-ALDER

- I. Réaction de Diels-Alder
  - I.1 Bilan et conditions opératoires
  - I.2 Mécanisme
    - I.2.1 Interprétation par un mécanisme concerté
    - I.2.2 Justification par un contrôle orbitalaire – réactivité absolue
  - I.3 Réactivité relative – Règle d’Alder
  - I.4 Régiosélectivité
  - I.5 Stéréosélectivité
    - I.5.1 Syn-addition stéréospécifique
    - I.5.2 Interprétation orbitalaire
    - I.5.3 Dénombrement et représentation des stéréoisomères – alcènes centro-symétriques
    - I.5.4 Règle « endo » - Alcènes non centro-symétriques
    - I.5.5 Cas où un des deux partenaires est chiral
- II. Réaction de rétro Diels-Alder
- III. Autres types de cycloadditions [4+2]
  - III.1 Cycloadditions avec des alcynes
  - III.2 Hétéro-Diels-Alder

## EXERCICES

Chimie organique : PCSI et PC

Structure de la matière : chapitre 4

Électrochimie : chapitres 1 à 3

Chimie des solutions de PCSI/PC : rédox, dosages rédox, diagrammes *E*-pH ou *E*-pL.

Cinétique chimique PCSI