Spé PC*: Chimie
Programme du 23-09 au 28-09 c.-à-d. semaine n°4 du colloscope

Cours et exercices :

PCSI Pour rappel

1) Tableau de Mendeleïev - Schéma de Lewis - VSEPR
   paragraphe 2.1 page 14 et 15 (chimie organique exclue)
2) Révisions de solutions aqueuses centrées sur oxydo-réduction et E-pH mais possibilité de manipuler des précipités et des complexes
   paragraphe 5 page 21 à 24

PC

3) Atomistique : paragraphe 2.1 page 20 traité de façon très parcellaire (voir précédent programme)
   description d'un atome
   description du nuage électronique - fonction ψ - nombres quantiques n, l, m_l et m_s
   notion de couche reliée à n, de sous-couche énergétique reliée à (n, l), d'état quantique (ou orbitale) reliée à (n, l, m_l)
   Principe de Pauli, règle de Klechkowski, de Hund (je n'ai pas insisté sur les exceptions)
   Configuration électronique d'un atome dans son état fondamental, cas des ions
   Paramagnétisme, diamagnétisme

4) Complexes en solution aqueuse paragraphe 2.3 page 22 traité sans les orbitales
   Nomenclature, structure, liaison de coordination
   Constante de formation globale, de dissociation successive, diagramme de prédominance et de distribution
   Influence sur le pH, la solubilité, le pouvoir oxydant (aspect qualitatif et quantitatif)
   Effet chélate et macrocycle (le cours de thermo n'étant pas fait, j'ai commenté uniquement la valeur de $\Delta_r H°$ comme étant reliée à l'énergie des liaisons de coordination rompues/formées, la valeur de $\Delta_r S°$ comme étant reliée au désordre. Je n'ai pas introduit $\Delta_r G°$.)

Questions de cours à préparer

1. Préparations d'un RMgX
2. Exemples de titrages direct, indirect et en retour.
3. Hypothèses de VSEPR : exemples

J'ai barré ce que je n'ai pas encore traité dans le programme de pc

2.3. Constitution et réactivité des complexes

~~L'étude de la structure des complexes est limitée à l'interprétation de la liaison entre l'atome central et le ligand par l'interaction entre une orbitale d d'une entité du bloc d et une orbitale d'un ligand σ-donneur ou d'un ligand ayant des effets π, par une démarche identique à celle développée dans la partie « Orbitales moléculaires et réactivité ». Les représentations des orbitales d ne sont pas exigibles et doivent être fournies. La construction complète du diagramme d'orbitales moléculaires d'un complexe et la levée partielle de dégénérescence des orbitales d sont hors-programme.~~

Les complexes constituent des systèmes très importants à la fois dans le domaine industriel où ils interviennent dans les procédés de séparation, de dépollution et en catalyse, ainsi que dans celui du vivant au travers des métalloenzymes intervenant dans des processus biologiques. L'étude de la stabilité des complexes prolonge la partie du programme de première année sur les transformations chimiques en solution aqueuse et permet un réinvestissement des capacités correspondantes : utilisation de données thermodynamiques, prévision de l'état final d'un système modélisé par une seule réaction, interprétation d'observations. Elle permet aussi la mise en oeuvre de concepts de thermodynamique, d'oxydo-réduction et ~~de chimie orbitalaire~~.

Pour l'étude de la stabilité des complexes en solution aqueuse, les équations des réactions correspondant aux formations et dissociations ne sont pas exigibles et sont fournies. Les transformations abordées sont modélisées par une seule réaction : les problématiques liées à des phénomènes de complexations successives sont donc hors-programme. Les complexes peuvent être utilisés comme catalyseurs, par exemple pour des hydrogénations et des polymérisations. Aucun cycle catalytique n'est exigible, mais les étapes d'un cycle fourni doivent être reconnues par l'étudiant·e. Le formalisme de Green est hors-programme.

Notions et contenus	**Capacités exigibles**
Structure des complexes ~~Modélisation de la liaison dans un complexe entre une entité du bloc d et un ligand σ-donneur intervenant par une seule orbitale.~~	Reconnaître le(s) site(s) de coordination d'un ligand à partir d'un schéma de Lewis. ~~Établir 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.~~
Stabilité des complexes métalliques en solution aqueuse Constantes de formation et de dissociation. Diagramme de prédominance en fonction de p*L*.