

PC* 2023/2024

Chimie
Programme de colle n°5

Semaine du 9 septembre au 14 octobre

Cours :

CM1 – Complexes en solution aqueuse

Définitions, bases de nomenclature, géométrie
Constante de formation globale et constante de dissociation, pK_D
Domaines de prédominance
Evaluation de la composition d'un milieu à l'équilibre
Echange de ligands
Echange de métal
Effet du pH sur la complexation
Effet de la complexation sur les propriétés redox, diagrammes E-pL
Effet chélate
Titrages complexométriques

CO1 – Réactivité des hydrocarbures insaturés

Degré d'insaturation
Hydratation acide : bilan, catalyse, mécanisme, non-stéréosélectivité, régiosélectivité (règle de Markovnikov), vitesses relatives d'hydratation : nucléophilie comparée des alcènes
Justifications par identification de l'ecd, postulat de Hammond, stabilité des E.T. par extrapolation des carbocations
Effets inductifs, effets mésomères
Réactions parasites en cas d'utilisation d'acide à contre-ion nucléophile
Hydroboration : présentation générale des boranes, réactivité, addition sur les alcènes : bilan, régiosélectivité, mécanisme. Hydrolyse oxydante des alkylboranes : synthèse d'alcools anti-Markovnikov, schéma mécanistique, stéréochimie.
Epoxydation des alcènes : utilisation d'un peracide, bilan et conditions expérimentales (mécanisme hors-programme), nécessité d'un traitement par hydrogénocarbonate aqueux. Régiosélectivité, diastéréosélectivité.
Ouverture des époxydes en milieu basique : bilan, mécanisme, régiosélectivité, stéréosélectivité
Hydrogénation catalytique des alcènes : bilan, stéréochimie (addition SYN)
Catalyse hétérogène : présentation des catalyseurs, notion de surface spécifique, exemple du nickel de Raney. Mécanisme : étapes physiques, adsorptions, justification de la stéréochimie.
Catalyse homogène : exemple du catalyseur de Wilkinson-Osborn ; notion de précurseur de catalyseur vs catalyseur vrai. Etablissement d'un bilan à partir d'un cycle catalytique donné.
Addition oxydante et élimination réductrice. Calcul d'une variation de nombre d'oxydation par analyse des ligands anioniques du complexe via l'électronégativité.
Insertion (ou migration cis).
NB : aucun cycle catalytique n'est à connaître mais il faut savoir identifier des intermédiaires à partir d'informations sur les étapes élémentaires (cycle « à trou ») et identifier les réactions élémentaires apparaissant dans un cycle donné.
NB pour les interrogateurs : le formalisme de Green est hors-programme
Hydrogénation des alcynes : hydrogénation en alcanes ou en alcènes ; empoisonnement de catalyseur, exemple du palladium de Lindlar.

Exercices :

CM1
Solutions aqueuses PCSI (a/b, précipitation, redox)
Chimie organique PCSI