

ANNEXE 11

PROGRAMME DE CHIMIE DE LA VOIE PCSI

I. OBJECTIFS DE FORMATION

L'enseignement de la chimie a pour objectif de donner une vue équilibrée entre ses aspects de science expérimentale, débouchant sur d'importantes réalisations industrielles et ses aspects de science théorique faisant appel à la modélisation et susceptible de déductions logiques.

Un autre objectif est de faire prendre conscience aux étudiants que la chimie participe au développement d'autres disciplines scientifiques, comme la physique et les sciences de la vie et de la Terre. Chaque fois que cela est possible, on présente les applications industrielles ou pratiques des notions abordées.

Cet enseignement vise à faire acquérir des connaissances et des savoir-faire tant expérimentaux que théoriques afin que les futurs ingénieurs, chercheurs ou enseignants soient initiés à une véritable attitude scientifique. Les spécificités de cette démarche (approche expérimentale, raisonnement qualitatif ou par analogie, modélisation non mathématique) seront soulignées. Les TP-Cours permettent d'adopter cette progression.

II. PROGRAMME

- Préambule

Le programme de PCSI forme un ensemble cohérent réparti sur deux années, que les étudiants choisissent à la fin de la première période, la filière PC ou la filière PSI.

L'enseignement de la chimie est abordé au cours des deux années selon trois axes complémentaires :

- un axe expérimental important qui met en jeu les techniques de base et les outils de modélisation et de simulation ;
- un axe conceptuel qui permet d'acquérir les notions théoriques de base ;
- un axe orienté vers les applications qui présente ou illustre les concepts et notions fondamentaux dans le domaine des matériaux et de la synthèse organique.

La démarche expérimentale qui s'inscrit dans la continuité du cycle terminal du lycée, doit être privilégiée. La réflexion sur les phénomènes doit primer sur toute dérivation calculatoire. Les exercices qui ne font place qu'à l'application des mathématiques doivent être bannis. Les travaux pratiques et les TP-cours sont les temps forts de cet enseignement.

Chaque fois que cela est possible, le micro-ordinateur interfacé doit être employé pour l'acquisition et le traitement des données expérimentales. Plus généralement, l'outil informatique est utilisé chaque fois qu'il apporte un gain de temps ou permet une amélioration de la compréhension. L'emploi de banques de données ou de logiciels scientifiques est signalé dans les différentes rubriques du programme.

L'enseignement de chimie de la première période de la première année revêt un caractère particulier. En effet, à la fin de cette période, les étudiants doivent choisir entre les deux options PC et PSI, qui préfigureront leur orientation en seconde année. Il importe donc d'apporter aux étudiants des éléments de décision. Dans cette période, le professeur veillera à dégager les spécificités et l'originalité de la démarche scientifique en chimie. Le choix d'y réaliser une initiation à la synthèse organique n'est pas étranger à cette préoccupation.

Le programme, dans son approche théorique, est soigneusement articulé et abondamment commenté. Si la liberté pédagogique du professeur reste entière, il lui est toutefois imposé de traiter

certaines chapitres lors de la première période de la première année qui constitue un tronc commun d'enseignement.

Le contenu de l'enseignement de première année constitue le socle de connaissances qui doit permettre aux étudiants de poursuivre leur scolarité aussi bien dans la filière PC que dans la filière PSI.

Les pratiques d'évaluation impliquent la connaissance de tout le programme. Elles doivent éviter tout formalisme excessif et être proches des réalités expérimentales ou technologiques et des applications pratiques.

D'une manière générale, l'évaluation des savoir-faire expérimentaux est une nécessité compte tenu des objectifs.

Les connaissances exigibles sont strictement limitées au programme et à ses commentaires. Ces derniers peuvent préciser les limites du programme.

Première année

Programme de la première période commune

Les paragraphes ou les phrases précédés d'un astérisque * ne sont pas au programme de la classe de PSI.

I. Architecture de la matière

I.1 Classification périodique des éléments

Il s'agit d'une première approche simple de la description du comportement des électrons dans les atomes, l'objectif premier est de savoir écrire correctement la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental. Cette étude est complétée lors d'un TP-cours consacré à la réactivité comparée de quelques corps purs simples compte-tenu de la position de leur élément constitutif dans la classification périodique (les halogènes, et quelques éléments représentatifs de la troisième période).

| Programme | Commentaires |
|---|---|
| Introduction des nombres quantiques : n , l , m_l et m_s . Existence de niveaux d'énergie quantifiés dans l'atome, dégénérescence de ces niveaux. | Cette partie est introduite en liaison avec le cours de physique de terminale S. Dans ce modèle, l'état d'un électron peut être décrit par le quadruplet (n, l, m_l, m_s) . |
| Configuration électronique d'un atome ou d'un ion (à l'état fondamental) ; principe de Pauli, règles de remplissage. | Les règles de Hund et de Klechkowski sont citées ici. Les exceptions ne sont pas exigibles (par exemple : chrome, cuivre...) |
| Construction de la classification périodique ; structure en blocs. | La classification périodique présentée est celle en 18 colonnes recommandée par l'UICPA. La classification périodique est très simplement justifiée par l'observation de périodicités dans la configuration fondamentale des atomes. |
| Évolution de quelques propriétés atomiques : énergie d'ionisation, affinité électronique et électronégativité de Mulliken. | L'existence de l'échelle de Pauling est signalée du fait de son utilisation en chimie organique. |
| Électrons de cœur, électrons de valence. | On se limite à indiquer que les électrons de cœur sont plus énergétiquement liés au noyau que les électrons de valence. |
| I.2 Structure électronique des molécules | |
| Liaison covalente localisée : notation de Lewis. | On définit la longueur de liaison, l'énergie de liaison et le moment dipolaire. |
| Règle de l'octet. | Les limites de cette règle sont signalées : existence de lacunes électroniques et de composés hypervalents. |
| Liaison covalente délocalisée : mésomérie et résonance. | Cette notion est présentée comme une réponse logique à l'insuffisance des schémas de Lewis dans certaines situations. On utilise des exemples simples : ozone, dioxyde de soufre, ion nitrate, carboxylate... On peut développer cette notion en chimie organique au fur et à mesure des besoins. |
| Prévision de la géométrie par la méthode de Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence (VSEPR). | L'étude est limitée à des exemples de type AX_nE_p avec $n+p \leq 6$. |

II. Cinétique des systèmes chimiques

Il s'agit d'une présentation générale. On se limite à une définition de la vitesse en réacteur fermé, les réacteurs ouverts étant absolument hors programme. Les séances de travaux pratiques permettent de souligner le caractère expérimental de la cinétique chimique. L'outil informatique limite tout excès de calcul littéral : il permet de donner la priorité à la définition des concepts essentiels.

De façon générale, on privilégie l'approche physico-chimique de la cinétique. Les méthodes colorimétrique, conductimétrique, pHmétrique, spectrophotométrique sont utilisées en travaux pratiques pour suivre l'évolution d'une concentration ou d'une grandeur physique au fil du temps.

Les phénomènes de catalyse ne sont pas abordés en tant que tels mais peuvent être signalés lors de travaux dirigés ou de travaux pratiques.

Programme

Commentaires

II.1. Vitesses en cinétique chimique

Vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit, dans le cas d'un réacteur fermé de composition uniforme.

On souligne que l'on peut définir et mesurer ces vitesses indépendamment de toute équation stœchiométrique.

Avancement d'une transformation représentée par une équation stœchiométrique unique.

L'expression « avancement de réaction » est utilisée.

Vitesse de réaction, dans ce même réacteur, pour une transformation représentée par une équation stœchiométrique unique.

La vitesse de la réaction est définie comme une vitesse volumique de variation de l'avancement (ξ) :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

On relie cette vitesse aux vitesses de disparition et de formation.

II.2. Facteurs de la cinétique. Lois de vitesse

Loi de vitesse : réaction avec ordre ; réaction sans ordre. Exemples.

A l'occasion d'une séance de TP-cours, on montre l'intérêt de la méthode différentielle, dans le cas d'une réaction pour laquelle l'ordre est totalement inconnu. La méthode intégrale sert, ensuite, à vérifier cet ordre.

On peut signaler que la plupart des réactions possèdent un ordre initial. Par contre, de nombreuses réactions complexes ne présentent pas d'ordre courant.

Dégénérescence de l'ordre.

Temps de demi-réaction vis-à-vis d'un réactif limitant, dans le cas d'un ordre simple : zéro, un ou deux.

Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation.

La loi d'Arrhenius et l'énergie d'activation peuvent être introduites à partir de résultats expérimentaux.

| Programme | Commentaires |
|---|---|
| II.3. Mécanismes réactionnels en cinétique homogène | |
| Cinétique formelle : réactions inverses l'une de l'autre, réactions parallèles, réactions consécutives. Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS). | Pour éviter tout excès de calcul littéral on peut, avec l'outil informatique, visualiser l'allure des courbes et étudier leurs déformations lorsqu'on modifie les constantes de vitesse (exemple typique : AEQS). |
| Processus élémentaires, molécularité d'un processus, intermédiaires réactionnels, état de transition. | On peut illustrer ces notions avec des exemples pris dans le programme de chimie organique. À ce stade, aucune connaissance spécifique de chimie organique n'est exigible. |
| Interprétation microscopique qualitative du rôle de la température et des concentrations sur la vitesse d'un processus. | On insiste sur le fait qu'un mécanisme réactionnel consiste en une interprétation à l'échelle microscopique (collisions) des phénomènes décrits par une transformation macroscopique. Les notions d'état de transition et d'intermédiaire réactionnel sont illustrées par un diagramme d'énergie potentielle très qualitatif auquel on n'associe aucune interprétation thermodynamique. |
| Mécanismes en séquence ouverte (par stades). Etape cinétiquement déterminante. | On peut choisir comme exemple les réactions d'hydrohalogénéation ionique d'un alcène. |
| Mécanismes en séquence fermée (en chaîne). | Cette partie peut être reprise lors de l'étude de l'hydrobromation radicalaire des alcènes (III.2). |
| Longueur de chaîne. | La définition quantitative de « longueur de chaîne » est hors programme. |

III. Structure, réactivité et synthèse en chimie organique

Cette étude a pour objectif principal l'initiation à la synthèse organique. La nomenclature des composés étudiés est donnée. Le plus souvent, on débute par des constatations expérimentales que l'on interprète à l'aide de modèles (mécanismes limites par exemple). On pourra évoquer le postulat de Hammond dans le cadre d'un contrôle cinétique. On utilise (sans justification) la caractérisation de quelques groupes fonctionnels à l'aide de spectres infra-rouge.

Programme

Commentaires

III.1 Stéréochimie des molécules organiques

Représentations de Newman, de Cram et perspective.

Stéréo-isomérisation de configuration : *Z* et *E*, *R* et *S*, énantiomérisation et diastéréoisomérisation.

Conformation : éthane, butane.

*Conformation : *cyclohexane et *cyclohexanes mono et disubstitués*.

L'écriture topologique des molécules sera également présentée.

La représentation de Fischer est hors programme.

La nomenclature érythro-thréo n'est pas utilisée.

On utilise la nomenclature *cis/trans* pour les stéréoisomères des composés cycliques disubstitués.

Les méthodes de séparation des énantiomères sont illustrées sur un seul exemple.

On insiste sur le fait qu'un conformère est caractérisé par une conformation correspondant à un minimum significatif d'énergie potentielle.

III.2 Réactivité de la double liaison carbone-carbone

Addition électrophile et addition radicalaire, (hydratation, hydrohalogénéation et halogénéation) ; mécanismes.

On interprète le mécanisme à l'aide d'un modèle limite. Les notions de contrôle cinétique et de contrôle thermodynamique d'une réaction sont abordées sans être approfondies puisqu'elles seront reprises en seconde année.

Seule l'addition stéréospécifique anti des dihalogènes est exigible.

Les termes régiosélectivité, stéréospécificité, anti seront définis.

Coupures par ozonolyse (mécanisme exclu).

On envisage le bilan des deux hydrolyses (milieu réducteur ou oxydant). Cette réaction permet de construire quelques modestes exemples de synthèses organiques à l'aide des réactions au programme.

III.3 *Les organomagnésiens mixtes *

| Programme | Commentaires |
|--|---|
| Préparation des organomagnésiens mixtes, conditions expérimentales. | On cite les réactions secondaires qui peuvent se produire lors de la préparation et on justifie le choix du solvant. L'acido-basicité de Lewis est introduite. Les mécanismes de synthèse des organomagnésiens ne sont pas au programme. On cite la synthèse des magnésiens acétyléniques et vinyliques. |
| Nucléophilie, basicité des organomagnésiens mixtes. | |
| Réactions sur le groupe carbonyle (cétones, aldéhydes, esters, chlorures d'acyle, anhydride d'acide) sur le dioxyde de carbone, sur le groupe nitrile et sur les époxydes. | On se limite à un schéma mécanistique simple. |

Programme de la deuxième période spécifique à l'option PC

I. L'architecture moléculaire de la matière (suite)

Cette partie constitue un approfondissement des notions abordées en première période.

I.1 Le modèle quantique de l'atome .

| Programme | Commentaires |
|--|---|
| Densité de probabilité de présence de l'électron pour une espèce hydrogénoïde. | L'équation de Schrödinger et le modèle de Bohr ne sont pas au programme. |
| Atomes polyélectroniques : approximation orbitale, notion de charge effective dans le modèle de Slater ; expressions de l'énergie pour les atomes hydrogénoïdes et pour les atomes polyélectroniques | Un tableau donnant les constantes d'écran ou permettant de les calculer est fourni lors de chaque demande de détermination de charge effective. Il peut être utilisé dans la détermination de quelques énergies d'ionisation. On signale l'existence de niveaux d'énergie dégénérés. |
| Représentations graphiques des parties radiales et angulaires des orbitales atomiques (O.A.) s, p et d. | Les orbitales atomiques sont introduites sans justification et sont présentées comme des fonctions représentant, de façon plus ou moins approchée, le comportement des électrons dans un atome. La connaissance des expressions analytiques des orbitales n'est pas exigible. L'étude mathématique des divers modes de représentation des orbitales n'est pas au programme. L'outil informatique permet utilement de comparer les parties radiales d'une part et les parties angulaires d'autre part, des orbitales atomiques. |
| Rayon atomique | Le rayon atomique peut être obtenu à partir de l'expression radiale des O.A. On étudie son évolution dans la classification périodique. Il s'agit essentiellement d'obtenir des ordres de grandeur. Toute dérive mathématique est exclue. |
| Rayon ionique | On se limite à une évolution qualitative du rayon des ions d'un élément en fonction de la charge. |

I.2 Structure électronique des molécules.

| Programme | Commentaires |
|--|---|
| <p>Description des molécules diatomiques homonucléaires :</p> <p>-principe de construction des orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'orbitales atomiques de même symétrie ; notion de recouvrement de deux OA.</p> <p>-commentaire du diagramme des orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires des éléments de la deuxième période.</p> | <p>On signale l'existence des méthodes de mesures des niveaux d'énergie moléculaires (ESCA) Le principe de construction est limité à l'interaction entre deux orbitales atomiques. On utilise les notations σ et π.</p> <p>En travaux dirigés, on peut aborder des molécules diatomiques hétéronucléaires des éléments de la première et deuxième ligne de la classification périodique.</p> |

I.3 Existence d'interactions de faible énergie

| | |
|--|---|
| <p>Interactions de Van der Waals. Liaison hydrogène.</p> | <p>On fournit un ordre de grandeur des énergies mises en jeu. On souligne les conséquences sur les propriétés physiques.</p> <p>On signale que les liaisons hydrogène peuvent être aussi intramoléculaires.</p> |
|--|---|

II. Structure et réactivité en chimie organique (suite)

II.1 Les liaisons simples carbone-halogène

| Programme | Commentaires |
|---|--|
| Réactions de substitution nucléophile : mécanismes limites S_N1 et S_N2 ; stéréochimie. | Les dérivés fluorés des alcanes ne sont pas au programme. On choisit des nucléophiles chargés et non chargés. |
| Réactions d'élimination : mécanisme limite $E2$, stéréochimie. | Le mécanisme $E1$ n'est pas étudié en tant que tel mais comme pouvant apparaître en compétition avec une S_N1 . À ce niveau, les diagrammes énergétiques sont tracés à l'échelle moléculaire : énergie potentielle en fonction des coordonnées réactionnelles. À l'aide d'un exemple, on précise le rôle du solvant et du substrat. On se limite à la stabilisation des charges en présence d'un solvant polaire. La stabilité des carbocations ne portant que des substituants alkyles est présentée comme un fait expérimental. La règle de Zaitsev n'est pas justifiée. |

II.2 Les liaisons simples carbone-azote

| | |
|--|--|
| Basicité des amines. | Toute interprétation des variations de cette propriété avec les classes des amines est exclue. |
| Réactivité nucléophile : alkylation (mécanisme). | La réaction d'élimination d'Hofmann est hors programme. |

II.3 Les liaisons simples carbone-oxygène

| | |
|--|--|
| Acido-basicité des alcools. | Les caractères acides et basiques des alcools sont cités. Toute interprétation des variations de ces propriétés avec les classes des alcools est exclue. |
| Obtention d'éthers-oxydes : synthèse de Williamson (mécanisme). | |
| Passage d'un alcool à un dérivé monohalogéné : - par HX (mécanisme) (X=Cl, Br, I), - par PCl_3 , PBr_3 et $SOCl_2$. | Les mécanismes des réactions mettant en jeu PX_3 et $SOCl_2$ ne sont pas au programme. |
| Déshydratation intramoléculaire d'un alcool en milieu acide : passage à un alcène. | On présente uniquement le mécanisme de déshydratation intramoléculaire des alcools tertiaires ($E1$). On signale que, dans certaines conditions, il peut apparaître une déshydratation intermoléculaire. |

III. Thermodynamique des systèmes chimiques

III.1 Application du premier principe de la thermodynamique

Cette partie est développée en relation avec le programme de thermodynamique physique. L'objectif est double :

- illustrer sur les systèmes chimiques la notion de bilan enthalpique pour accéder aux effets thermiques en réacteur isobare,
- apprendre à calculer l'énergie interne et l'enthalpie standard de réaction pour une température quelconque. Ces deux grandeurs de réaction sont à la base de l'étude de la transformation chimique.

| Programme | Commentaires |
|--|--|
| <p>1. Modèles utilisés pour étudier les transformations</p> <p>Réacteurs isobares ou isochores, réacteurs isothermes ou adiabatiques. Quantité de chaleur mise en jeu lors d'une évolution isochore ou isobare.</p> | <p>Ces modèles de réacteur sont simplement cités pour mieux expliciter le lien avec le cours de physique.</p> |
| <p>2. Grandeurs molaires standard de réaction.</p> <p>États standard d'un constituant pur : gaz parfait et état condensé ; grandeur molaire standard.</p> <p>Système fermé siège d'une transformation physico-chimique :</p> <ul style="list-style-type: none"> - énergie interne standard de réaction $\Delta_r U^\circ$; - enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$; - variation de ces grandeurs avec la température. <p>Signe de $\Delta_r H^\circ$: définition d'une réaction endothermique ou exothermique.</p> | <p>Les quantités $\Delta_r U^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r C_p^\circ$ nécessaires aux applications sont simplement données pour la réaction chimique considérée.</p> <p>La suite du programme est limitée à l'étude des transformations isobares et privilégie l'enthalpie par rapport à l'énergie interne.</p> |
| <p>Effets thermiques en réacteur isobare :</p> <ul style="list-style-type: none"> - transfert thermique en réacteur isobare isotherme (relation $\Delta H = Q_p = \xi \Delta_r H^\circ$ pour un ensemble de gaz parfaits et/ou de corps purs) - variation de température en réacteur adiabatique isobare (bilan enthalpique et échauffement du réacteur siège d'une réaction exothermique). | <p>La mesure d'une enthalpie standard de réaction par réalisation d'une transformation chimique en réacteur adiabatique isobare (calorimètre) donne l'occasion d'insister sur la distinction entre la transformation chimique et l'équation de réaction ainsi que d'explicitier le bilan enthalpique.</p> <p>On traite en travaux dirigés l'exemple d'une transformation isobare rapide (température de flamme) en insistant sur le fait que la démarche (bilan enthalpique en réacteur isobare adiabatique) est identique à celle qui traduit le bilan enthalpique dans un calorimètre isobare.</p> |

| Programme | Commentaires |
|---|---|
| 3. Détermination de grandeurs thermodynamiques standard. | |
| Enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H^\circ$ d'un corps pur. | Application au calcul d'une enthalpie standard de réaction à 298 K à l'aide des tables d'enthalpies standard de formation ou d'enthalpies de dissociation. |
| Discontinuité de $\Delta_r H^\circ$ lors d'un changement d'état dans l'équation de réaction (changement d'état physique de l'une des espèces). | On signale que, sur un intervalle de température restreint et en l'absence de changement d'état, on peut négliger la variation de $\Delta_r H^\circ$ avec T (approximation d'Ellingham). |
| | On définit les enthalpies standard $\Delta_r H^\circ$, d'ionisation, de fixation électronique, et de changement d'état (les deux premières grandeurs sont assimilées aux grandeurs respectives : énergie d'ionisation, opposé de l'affinité électronique, définies plus précisément comme énergie interne standard à 0 K des mêmes réactions). |
| III.2 Equilibres chimiques en solution aqueuse | |
| La réflexion sur les phénomènes est privilégiée en évitant toute dérive. On étudie des cas simples et réalistes où le système étudié est déterminé, in fine, par la recherche de l'avancement à l'équilibre d'une seule réaction. L'outil informatique est utilisé comme aide à l'interprétation des résultats expérimentaux. La rédaction assez succincte de ce chapitre prend en compte l'explicitation des TP –cours correspondants. | |
| Notion de couple acide/base, domaine de prédominance en fonction du pH. | À ce niveau, la relation de Guldberg et Waage (loi d'action des masses) est introduite sans démonstration. L'usage distingue les acides forts et les acides faibles. |
| Calculs simples de pH (solutions courantes, mélange tampon, ampholyte). | Les solutions considérées sont de concentration réaliste. |
| Complexes : définition, constante de formation ou de dissociation. Domaine de prédominance. | Compte tenu des différentes conventions existantes, la définition des constantes utilisées est donnée pour chaque cas. On présente des exemples de complexes successifs avec un même ligand. |

| Programme | Commentaires |
|---|--|
| Composés peu solubles, critère de précipitation, solubilité, domaine d'existence. | La condition de précipitation est issue de la comparaison du quotient de réaction au produit de solubilité. On rencontre en TP et en TD des exemples de dissolution de composés peu solubles à l'aide de réaction de complexation ou de réactions acido-basiques . |
| Couple Oxydant/réducteur ; potentiel d'électrode ; formule de Nernst. Réactions d'oxydoréduction, constante d'équilibre, prévision du sens d'évolution spontané. | La formule de Nernst n'est pas démontrée. La notion de nombre d'oxydation est exploitée au fur et à mesure des besoins. Sur quelques exemples, en TP et en TD, on présente l'influence sur le potentiel standard d'un couple de la forme chimique des représentants des deux nombres d'oxydation en jeu. |
| Titrages acido-basiques, redox, de complexation et de précipitation. | Cette partie est développée en travaux pratiques à l'aide des techniques suivantes : indicateurs de fin de réaction, spectrophotométrie, pH-métrie, potentiométrie et conductimétrie. |

Programme de la deuxième période spécifique à l'option PSI

I. L'architecture de la matière (suite)

I.1 Aperçu sur le modèle quantique de l'atome .

Cette partie constitue un approfondissement des notions abordées en première période.

| Programme | Commentaires |
|---|--|
| Densité de probabilité de présence de l'électron pour une espèce hydrogénoïde. | L'équation de Schrödinger, la notion de fonction d'onde et le modèle de Bohr ne sont pas au programme. |
| Spectres d'émission et d'absorption de l'atome d'hydrogène : constante de Rydberg. Niveaux d'énergie électronique $E_n/eV = -13,6/n^2$. | L'expérience permet de relier, dans le cas de l'atome d'hydrogène, l'énergie au nombre quantique n. |

I.2 Structure et organisation de la matière condensée

L'objectif est d'étudier quelques propriétés (nombre de motifs par maille, coordinence, masse volumique, compacité) des structures cristallines de base. On utilise des modèles cristallins ou des représentations obtenues à l'aide de l'informatique.

1 Systèmes cristallins et cohésion dans les cristaux.

| | |
|--|---|
| État solide : état amorphe, état cristallin. Modèle du cristal parfait. | Ce paragraphe est une introduction. On présente la structure cristalline comme un cas particulier de l'état solide. |
| Définitions élémentaires sur la structure cristalline : réseau, maille, nœud et motif. | Les réseaux de Bravais ne sont pas au programme. |
| Systèmes cristallins. Population (nombre de motifs) d'une maille conventionnelle, coordinence, masse volumique et compacité. | Ces notions, introduites avec le minimum de formalisme, sont illustrées au travers des exemples qui suivent. |

| Programme | Commentaires |
|--|---|
| 2 Empilements compacts de sphères identiques , interstices et sites. | |
| Arrangements {AB} hexagonal compact et {ABC} cubique à faces centrées. | Pour le système hexagonal, on étudie la maille décrite par un prisme droit à base losange. |
| Sites tétraédriques et octaédriques dans l'assemblage cubique à faces centrées. | Le calcul des dimensions des sites n'est exigible que dans la structure cubique à faces centrées, on peut utiliser un logiciel pour visualiser les sites dans des systèmes plus complexes. |
| 3 Les principaux types de cristaux | La classification entre cristaux métalliques, ioniques, covalents et moléculaires est reliée brièvement à la nature de la liaison chimique et à quelques propriétés physiques des solides correspondants, sans qu'aucune étude systématique ne soit effectuée à ce sujet. |
| 3.1 Les cristaux métalliques | |
| Cristaux compacts (structures cubique compacte et hexagonale compacte) et non compacts (structure cubique centrée). | On étudie en travaux dirigés des exemples d'alliage d'insertion ou de substitution. |
| Notion de variétés allotropiques. Caractéristiques de la liaison métallique | Le modèle des bandes est hors programme. On présente simplement un modèle du type gaz d'électrons. |
| 3.2 Les cristaux ioniques | |
| Description de quatre types de structures dérivées des systèmes cubiques : les types CsCl, NaCl, ZnS (blende) et CaF ₂ (fluorine). | On peut décrire une structure ionique de la manière suivante : les cations viennent occuper des sites interstitiels du réseau cubique, les anions occupant les nœuds, ou réciproquement. |
| Définition de la coordinence de l'anion (par rapport au cation) et de la coordinence du cation (par rapport à l'anion). | |
| Relations entre le type structural, la coordinence et les rayons ioniques dans le cas des composés de stœchiométrie 1-1. Caractéristiques de la liaison dans les cristaux ioniques. | La stabilité de la structure s'interprète en admettant que les anions sont tangents aux cations mais que les ions ne s'interpénètrent pas. |
| 3.3 Les cristaux covalents | |
| Type diamant. Le graphite. Propriétés physiques , caractéristiques de la liaison. | La comparaison des propriétés électriques est faite en s'appuyant sur une description simple des structures. |
| 3.4 Les cristaux moléculaires | |
| La glace (type diamant). Interprétation de la cohésion des cristaux | La glace type diamant est le seul modèle décrit. On signale néanmoins l'existence d'autres cristaux moléculaires dans lesquels les forces de Van der Waals |

moléculaires (forces de Van der Waals , liaison hydrogène) interviennent.

II. Thermodynamique des systèmes chimiques

II.1 Application du premier principe de la thermodynamique

Cette partie est développée en relation avec le programme de thermodynamique physique. L'objectif est double :

- illustrer sur les systèmes chimiques la notion de bilan enthalpique pour accéder aux effets thermiques en réacteur isobare,
- apprendre à calculer l'enthalpie standard de réaction pour une température quelconque. Cette grandeur de réaction est à la base de l'étude de la transformation chimique.

| Programme | Commentaires |
|--|--|
| <p>1. Modèles utilisés pour étudier les transformations</p> <p>Réacteurs isobares ou isochores, réacteurs isothermes ou adiabatiques. Quantité de chaleur mise en jeu lors d'une évolution isochore ou isobare.</p> | <p>Ces modèles de réacteur sont simplement cités pour mieux expliciter le lien avec le cours de physique.</p> |
| <p>2. Grandeurs molaires standard de réaction.</p> <p>Etats standard d'un constituant pur : gaz parfait et état condensé ; grandeur molaire standard.</p> <p>Système fermé siège d'une transformation physico-chimique :</p> <ul style="list-style-type: none"> - enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$; - variation de cette grandeur avec la température. <p>Signe de $\Delta_r H^\circ$: définition d'une réaction endothermique ou exothermique.</p> <p>Effets thermiques en réacteur isobare :</p> <ul style="list-style-type: none"> - transfert thermique en réacteur isobare isotherme (relation $\Delta H = Q = \xi \Delta_r H^\circ$ pour un ensemble de gaz parfaits et/ou de corps purs) - variation de température en réacteur adiabatique isobare (bilan enthalpique et échauffement du réacteur siège d'une réaction exothermique). | <p>Le programme est limité à l'étude des transformations isobares .</p> <p>Les quantités $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r C_p^\circ$ nécessaires aux applications sont simplement données pour la réaction chimique considérée. On se limite au cas où $\Delta_r C_p^\circ$ est indépendant de la température.</p> <p>La mesure d'une enthalpie standard de réaction par réalisation d'une transformation chimique en réacteur adiabatique isobare (calorimètre) donne l'occasion d'insister sur la distinction entre la transformation chimique et l'équation de réaction ainsi que d'explicitier le bilan enthalpique.</p> <p>On signale brièvement que les quantités de chaleur libérées donnent lieu à des transferts thermiques</p> <p>On traite en travaux dirigés l'exemple d'une transformation isobare rapide (température de flamme) en insistant sur le fait que la démarche (bilan</p> |
| Programme | Commentaires |

enthalpique en réacteur isobare adiabatique) est identique à celle qui traduit le bilan enthalpique dans un calorimètre isobare.

3. Détermination de grandeurs thermodynamiques standard.

Enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H^\circ$ d'un corps pur.

Variation de $\Delta_r H^\circ$ avec la température en l'absence de changement d'état.

Discontinuité de $\Delta_r H^\circ$ lors d'un changement d'état dans l'équation de réaction (changement d'état physique de l'une des espèces).

Application au calcul d'une enthalpie standard de réaction à 298 K à l'aide des tables d'enthalpies standard de formation ou d'enthalpie de dissociation.

On signale que, sur un intervalle de température restreint et en l'absence de changement d'état, on peut négliger la variation de $\Delta_r H^\circ$ avec T (approximation d'Ellingham).

On définit les enthalpies standard $\Delta_r H^\circ$, d'ionisation, de fixation électronique, et de changement d'état (les deux premières grandeurs sont assimilées aux grandeurs respectives : énergie d'ionisation, opposé de l'affinité électronique, définies plus précisément comme énergie interne standard à 0 K des mêmes réactions).

II.2 Equilibres d'oxydoréduction en solution aqueuse

Ce paragraphe est traité en relation étroite avec les travaux pratiques : les méthodes physiques de suivi d'une réaction en solution aqueuse (conductimétrie, spectrophotométrie, potentiométrie, pH-métrie) sont privilégiées.

L'objectif du programme est de fournir les bases nécessaires à la compréhension des réactions en solution aqueuse en mettant l'accent sur les processus d'oxydoréduction. Pour les réactions acido-basiques, de précipitation et de complexation, l'utilisation de la relation de Guldberg et Waage se limite strictement à introduire la notion de domaine de prédominance ou d'existence d'une espèce.

En première année, l'étude des piles a comme objectif essentiel de fonder les connaissances de base et les méthodes expérimentales en potentiométrie.

La réflexion sur les phénomènes est privilégiée en évitant tout calcul excessif.

Le programme est volontairement détaillé, les points présentés ne doivent donc pas être développés de façon extensive.

1. Évolution d'un système chimique vers un état d'équilibre. Loi de l'équilibre chimique

Ce paragraphe est une introduction : les notions seront établies et précisées en seconde année. L'enthalpie libre et l'affinité chimique sont hors programme en première année.

Expression du quotient de réaction Q .
Activité d'une espèce chimique.

L'évolution d'un système chimique (qu'on relie à l'avancement) est associée à la variation de son quotient de réaction Q . On précise, à partir d'exemples, l'expression des activités selon l'état

Constante thermodynamique (constante
Programme

Commentaires

d'équilibre) $K^0(T)$.

Notion d'état d'équilibre chimique. Cas des réactions totales ou nulles.

physique des espèces chimiques. La loi d'évolution est admise sous la forme suivante : le système évolue de façon que le quotient de réaction Q tend vers une valeur K^0 qui ne dépend que de la température pour une réaction donnée. À l'équilibre chimique, $Q = K^0$.

2. Équilibres acido-basiques.

Couple acide-base.

Couples acido-basiques de l'eau.

Réaction acido-basique par transfert de proton entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

Il s'agit d'une introduction à partir d'exemples concrets, destinée à faire acquérir aux étudiants de la culture chimique. L'usage distingue les acides forts et les acides faibles.

Constante d'acidité d'un couple en solution aqueuse, pK_a .

Domaines de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH.

On se limite aux espèces solubles.

3. Équilibres de complexation.

Couple donneur-accepteur de ligand.

Constante d'équilibre de la réaction de dissociation : $ML_n \rightarrow M^{n+} + n L^-$.

Domaines de prédominance du complexe et de l'ion libre en fonction du pL.

4. Équilibres de précipitation.

Condition de précipitation, équilibre de précipitation et constante de solubilité (ou produit de solubilité).

Domaine d'existence d'un précipité.

La condition de précipitation est issue de la comparaison du quotient de réaction au produit de solubilité.

On définit la frontière d'existence d'une espèce solide comme étant la limite d'apparition du solide. On étudie, en TP ou en TD, le cas d'un hydroxyde métallique amphotère.

5. Oxydoréduction

5.1 Équilibres d'oxydoréduction

Couple oxydant-réducteur.

Couples oxydant-réducteurs de l'eau.

Réaction d'oxydoréduction par transfert d'électrons entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple.

On introduit les nombres d'oxydation selon les besoins.

Programme**Commentaires****5.2 Piles électrochimiques.**

Approche phénoménologique d'une pile électrochimique : existence d'un courant, déroulement d'une réaction chimique, polarité des électrodes, anode et cathode, force électromotrice.

Notion de potentiel d'électrode.

Nécessité d'un potentiel origine : électrode standard à hydrogène.

Potentiels standard.

Formule de Nernst.

La formule de Nernst est admise.

Calcul de la constante d'équilibre de la réaction de la pile à partir des potentiels standard.

5.3 Prévision d'une réaction d'oxydoréduction On se limite aux espèces dissoutes

Domaines de prédominance de l'oxydant et du réducteur en fonction du potentiel. Application à la prévision d'une réaction d'oxydo-réduction.

Intérêt d'une échelle de potentiels standard pour la prévision des réactions d'oxydo-réduction.

À l'aide de quelques exemples, on dégage un critère thermodynamique opérationnel simple (écart de potentiels standard de l'ordre de quelques dixièmes de Volt) qui permet de considérer la réaction comme quantitative dans un sens précisé.

APPROCHE EXPÉRIMENTALE

Les TP-cours et les travaux pratiques

La chimie est une science expérimentale et doit être enseignée en tant que telle. L'introduction de TP-Cours procède de cette démarche

Pour que les étudiants puissent atteindre un bon niveau de connaissance et de savoir-faire expérimentaux, il convient que les sujets de TP-Cours et de travaux pratiques proposés leur permettent d'acquérir une bonne maîtrise des appareils, des méthodes et des phénomènes au programme et les habituent à les utiliser, en faisant preuve d'initiative et d'esprit critique. Les étudiants seront amenés à réfléchir, à comprendre le phénomène par une série d'hypothèses, de vérifications expérimentales qui exigent d'eux initiative, savoir-faire, rigueur et honnêteté intellectuelle. On doit s'efforcer de développer une bonne faculté d'adaptation à un problème qui peut être nouveau, à condition qu'il soit présenté de façon progressive. La nouveauté peut résider dans le phénomène étudié, dans la méthode particulière ou l'appareillage. Dans ce cadre, la séance doit comporter non seulement la manipulation proprement dite, mais aussi des temps de réflexion, de construction intellectuelle, de retour, d'échanges avec le professeur.

Le TP-Cours est effectué au laboratoire de chimie. Il mêle de façon intime, dans l'ordre décidé par le professeur, l'expérience réalisée par l'étudiant, la démonstration effectuée par le professeur et le cours. Son but est l'acquisition de savoir-faire expérimentaux et théoriques de base. Seule une durée suffisamment longue permet cet apprentissage : une séance de TP-Cours est prévue sous la forme d'un bloc horaire de trois heures lors de la période commune aux filières PC et PSI et pour la seconde période option PC ; sous la forme d'un bloc horaire de deux heures pour la seconde période option PSI.

L'utilisation d'un ordinateur, soit pour l'acquisition et le traitement de données expérimentales, soit pour comparer les résultats des mesures aux données théoriques évite des calculs longs et répétitifs et favorise la représentation graphique des résultats. On peut ainsi multiplier les manipulations en faisant varier les conditions d'expérimentation, montrer l'influence des paramètres pertinents et renforcer ainsi le lien entre les modèles mis en jeu par la théorie et les travaux expérimentaux.

La méthode de régression linéaire est exploitée sur ordinateur ou calculatrice.

L'utilisation de logiciels de simulation (en thermodynamique et en cinétique notamment) permet de compléter les études expérimentales. Cette simulation n'a d'intérêt que dans la mesure où elle est confrontée à l'expérience.

Les séances de travaux pratiques et de TP-Cours seront établies à partir de la liste *in fine*. Elles devront permettre d'évaluer, non seulement le savoir-faire de l'étudiant mais aussi son sens critique, son initiative et son comportement devant les réalités expérimentales ; un compte-rendu est demandé en fin de chaque séance. Il peut être proposé d'utiliser un micro-ordinateur en tant qu'assistant ; une procédure simple étant clairement indiquée, aucune connaissance préalable du matériel informatique et des logiciels ne doit être requise.

Les étudiants ne sont pas censés connaître des méthodes et des appareils autres que ceux figurant dans la liste donnée ci-après. En ce qui concerne les appareils, on ne pourra exiger des étudiants qu'ils ne connaissent plus que leur principe sommaire de fonctionnement.

Par l'importance donnée à ces séances, on souhaite, en particulier, continuer à améliorer dans l'esprit des étudiants, la relation qu'ils ont à faire entre le cours et les travaux pratiques et leur donner le goût des sciences expérimentales, même s'ils n'en découvrent, à ce stade, que quelques-unes des méthodes.

TP-Cours

La rédaction des rubriques TP-COURS est détaillée car elles constituent un ensemble de connaissances et de compétences exigibles.

A. TP-Cours de la première période de PCSI

| Programme | Commentaires |
|---|--|
| <p>TP-COURS : Périodicité des propriétés chimiques.</p> <p>Combustion de quelques corps simples de la troisième période dans le dioxygène ; caractère acide ou basique des oxydes obtenus.</p> | <p>Cette séance fournit l'occasion d'insister sur les règles de sécurité au laboratoire.</p> <p>L'objectif est de faire acquérir aux élèves quelques éléments de culture chimique et de fonder l'idée selon laquelle les propriétés chimiques manifestent des analogies au sein d'une même colonne ou qu'elles évoluent au sein d'une ligne.</p> |
| <p>Propriétés réductrices des alcalins (action du sodium sur l'eau).</p> | <p>La réaction du sodium sur l'eau est réalisée par le professeur.</p> |
| <p>Réactions illustrant quelques propriétés oxydantes des dihalogènes et/ou de leurs solutions aqueuses.</p> | <p>La manipulation du dibrome est réservée au professeur.</p> |
| <p>Propriétés de précipitation des ions halogénures.</p> | |
| <p>TP-COURS : Cinétique chimique Détermination d'un ordre</p> | <p>Cette séance nécessite des appareils de mesure interfacés avec un micro-ordinateur.</p> |
| <p>Principe des méthodes conductimétriques ou spectrophotométriques.</p> | <p>Selon l'équipement disponible, le professeur choisit une ou deux méthodes et peut réaliser les mesures qui seront exploitées par les étudiants.</p> |
| <p>Détermination de l'ordre probable par la méthode différentielle.</p> | <p>La température d'étude est fixée grâce à un bain thermostaté.</p> |
| <p>Vérification de l'ordre d'une réaction et mesure de la constante de vitesse par la méthode intégrale.</p> | <p>En conductimétrie, on peut faire référence au cours de physique. On utilise la relation entre la conductivité de la solution, les conductivités molaires ioniques et les concentrations. On indique la nécessité d'étalonner la cellule de conductimétrie dans certaines situations.</p> |
| <p>Utilisation des outils de régression linéaire.</p> | <p>En spectrophotométrie, on utilise la loi de Beer-Lambert.</p> |
| | <p>Dans les deux cas, on rappelle les limites expérimentales de ces relations.</p> |

| Programme | Commentaires |
|---|---|
| <p>TP-COURS : Stéréochimie.</p> <p>Construction de modèles moléculaires illustrant les notions de configuration et de *conformation sur des espèces acycliques ou cycliques.</p> | <p>Cette séance permet de familiariser l'étudiant avec des modèles représentant des molécules dans un espace à trois dimensions.</p> |
| <p>TP-COURS : Initiation à la chimie organique</p> <p>Méthodes de séparation et de purification.</p> | <p>Cette séance est essentiellement destinée à consolider les acquis expérimentaux du lycée. On insiste aussi sur les règles de sécurité au laboratoire</p> <p>On se borne à une extraction et à une recristallisation.</p> <p>Tout développement théorique sur les coefficients de partage et les binaires est exclu à ce niveau. On se limite à une simple présentation qualitative des méthodes utilisées.</p> |
| <p>Détermination d'une température de fusion.</p> | <p>L'étudiant doit connaître le mode opératoire à suivre pour déterminer le point de fusion d'un composé :</p> <ul style="list-style-type: none"> - soit à l'aide d'un banc Kofler, - soit à l'aide d'un appareil à tube capillaire avec rampe de température programmable. |

B. TP-Cours concernant la deuxième période spécifique à l'option PC

| Programme | Commentaires |
|--|---|
| <p>TP-COURS : Mesure d'une enthalpie standard de réaction.</p> <p>Réalisation d'une transformation chimique en réacteur adiabatique isobare (calorimètre). Bilan enthalpique.</p> | <p>Cette étude se déroule en une séance.</p> <p>On revient sur la distinction entre la transformation chimique et l'équation de réaction et on explicite le bilan enthalpique. On admet que la solution diluée se comporte, pour son enthalpie, comme un mélange idéal de gaz parfaits.</p> |
| <p>TP-COURS : Suivis de titrages.</p> | <p>Cette étude s'étend sur deux séances.</p> |
| <p>Notion de titrages : réaction quasi-totale (i.e. quantitative).</p> | <p>On indique les conditions que doit remplir une réaction pour être pertinente lors d'un titrage.</p> |
| <p>Principe des méthodes :</p> | |
| <p>-conductimétrique,</p> | <p>On indique le principe de la méthode conductimétrique si celle-ci n'a pas été vue en cinétique.</p> |
| <p>- potentiométrique.</p> | <p>On explicite, sur un schéma de principe, la pile utilisée en potentiométrie et dans son cas particulier qu'est la pH-métrie. La nécessité et le rôle de la standardisation et de l'étalonnage d'un pH-mètre sont indiqués.</p> |
| <p>Titrages acide-base.</p> | |
| <p>Titrages d'oxydoréduction.</p> | |
| <p>Détermination et exploitation de l'équivalence pour le calcul d'une concentration.</p> | <p>Toute étude sur le principe de fonctionnement d'une électrode de verre est hors-programme.</p> |
| <p>Exploitation de la courbe de titrage pour le calcul de constante thermodynamique.</p> | <p>L'outil informatique peut aider au tracé de la courbe de titrage et à la détermination graphique des points particuliers.</p> |
| | <p>Les calculs d'incertitude ne donnent lieu à aucun développement.</p> |

C. TP-Cours concernant la deuxième période spécifique à l'option PSI

| Programme | Commentaires |
|---|---|
| <p>TP-COURS : Mesure d'une enthalpie standard de réaction.</p> <p>Réalisation d'une transformation chimique en réacteur adiabatique isobare (calorimètre). Bilan enthalpique.</p> | <p>Cette étude se déroule en une séance.</p> <p>On revient sur la distinction entre la transformation chimique et l'équation de réaction et on explicite le bilan enthalpique. On admet que la solution diluée se comporte, pour son enthalpie, comme un mélange idéal de gaz parfaits.</p> |
| <p>TP-COURS : Suivi d'un titrage par potentiométrie.</p> <p>Notion de titrage : réaction quasi-totale(i.e. quantitative).</p> <p>Principe des méthodes potentiométriques : mise en œuvre d'une pile.</p> <p>Tracé de la courbe de titrage. Détermination et exploitation de l'équivalence pour le calcul d'une concentration. Exploitation de la courbe de titrage pour le calcul de constantes thermodynamiques : potentiels standard et constante de solubilité.</p> | <p>Cette étude s'étend sur deux séances.</p> <p>On indique les conditions que doit remplir une réaction pour être pertinente lors d'un titrage.</p> <p>On explicite, sur un schéma de principe, la pile utilisée</p> <p>.</p> <p>L'outil informatique peut aider au tracé de la courbe de titrage et à la détermination graphique des points particuliers. Les calculs d'incertitude ne donnent lieu à aucun développement.</p> |

Thèmes et méthodes

Présentation des règles de sécurité au laboratoire.

¹Étude expérimentale sur quelques propriétés chimiques des corps purs simples et composés mettant en jeu des éléments de la troisième période et de la colonne des halogènes.

¹Étude cinétique de réactions : recherche d'ordres, détermination de la constante de vitesse. Influence de la température.

Vérification de la loi de Beer-Lambert

¹Utilisation de modèles moléculaires et cristallins.

¹Techniques de la chimie organique : préparations simples, séparation et caractérisation par chromatographie

² colonne et couches minces, extraction par lavage et décantation, caractérisation des groupes fonctionnels du programme (on peut aussi utiliser un spectre infra-rouge), recristallisation et prise de point de fusion, distillation sous pression atmosphérique.

¹Détermination d'enthalpies de réaction.

Méthodes de titrages volumétriques à l'aide d'indicateurs de fin de réaction.

¹Tracé et exploitation de courbes de titrage par pH-métrie, conductimétrie et potentiométrie.

¹Détermination de constantes thermodynamiques en solution aqueuse : constante d'acidité, produit de solubilité, constante de dissociation ou de formation d'un complexe, potentiel d'oxydoréduction.

Utilisation de banques de données.

¹ Une partie de ces thèmes est abordée en TP-Cours.

² Pour l'option PC uniquement

Liste de matériel nécessaire au fonctionnement des activités expérimentales

*Hottes aspirantes ou sorbonnes

Lunettes, gants, poires d'aspiration.

*Balance électronique.

*Spectrophotomètre UV-visible interfaçable.

Verrerie usuelle : burette, fiole jaugée, pipettes.

*Agitateur magnétique

*pH-mètre, *conductimètre, *potentiomètre (interfaçables).

*Électrodes (de référence et de mesure).

Cellule de conductimétrie.

*Bain thermostaté.

Modèles moléculaires et cristallins.

Poste de chimie organique : chauffage électrique, agitateur magnétique chauffant, réacteur à cols rodés, ampoule à décanter, réfrigérant, trompe à eau, matériels de filtration, évaporateur rotatif.

Montage de distillation sous pression atmosphérique.

Matériel de chromatographie sur couches minces et sur colonne.

*Banc Kofler ou appareil à point de fusion (à tube capillaire)

*Réfractomètre

*Étuve

*Micro-ordinateur avec écran couleur et imprimante.

Logiciels : de saisie et de traitement de données, de simulation (IR, thermodynamique et cinétique), banque de données informatisées.

Handbooks of Chemistry and Physics et Usuels de chimie

Tables de fréquences infra-rouge.

Collection de spectres infra-rouge.

** signalent les appareils ou les capteurs dont le principe de fonctionnement n'a pas à être connu de façon approfondie par les étudiants.*