

PROGRAMMES DE CHIMIE DES CPGE MAROC  
PREMIÈRE ANÉE



# Table des matières

## 1 *Programme de chimie de la voie PCSI-PC*

### *Approche théorique*

I	Chimie des solutions aqueuses . . . . .	8
I.1	Réaction chimique . . . . .	8
I.2	Réactions acido-basiques . . . . .	8
I.3	Réactions de complexation . . . . .	9
I.4	Réactions de précipitation . . . . .	9
I.5	Réactions d'oxydo-réduction . . . . .	9
II	Cinétique des systèmes chimiques . . . . .	10
II.1	Notions générales, facteurs cinétiques . . . . .	10
II.2	Mécanismes réactionnels en cinétique homogène . . . . .	11
III	Structure de la matière . . . . .	12
III.1	Structure électronique de l'atome . . . . .	12
III.2	Classification périodique . . . . .	12
III.3	Structure électronique des molécules . . . . .	13
III.4	Description des molécules diatomiques homonucléaires . . . . .	13
III.5	Existence d'interactions de faible énergie . . . . .	13
IV	Chimie organique . . . . .	13
IV.1	Stéréochimie des molécules organiques . . . . .	14
IV.2	Réactivité de la liaison simple carbone-halogène . . . . .	14
IV.3	Réactivité de la liaison simple carbone-oxygène . . . . .	15
IV.4	Réactivité de la double liaison carbone-carbone . . . . .	15
IV.5	Organomagnésiens mixtes . . . . .	15
IV.6	Élaboration de polymères organiques . . . . .	15
V	Thermodynamique des systèmes chimiques . . . . .	16
V.1	Grandeurs de réaction . . . . .	16
V.2	Potentiel chimique . . . . .	17
V.3	Équilibres chimiques en systèmes fermés . . . . .	18

## 2 *Programme de chimie de la voie PCSI-PC*

### *Approche expérimentale*

I	TP-cours . . . . .	19
I.1	Dosage acide fort /base forte par pH-métrie (1 séance) . . . . .	20
I.2	Dosage acide fort /base forte par conductimétrie (1 séance) . . . . .	20

I.3	Effet tampon (1 séance) . . . . .	20
I.4	Dosage rédox par potentiométrie (1 séance) . . . . .	21
I.5	Méthodes physiques de suivi d'une cinétique chimique (2 séances) . . . . .	21
I.6	Stéréochimie des molécules organiques (3 séances) . . . . .	21
I.7	Méthodes d'identification (1 séance) . . . . .	22
II	Travaux pratiques . . . . .	22
III	Simulations . . . . .	23
<b>3</b>	<b><i>Programme de chimie de la voie PCSI-PSI</i></b>	
	<b><i>Approche théorique</i></b>	<b>25</b>
I	Chimie des solutions aqueuses . . . . .	26
I.1	Réaction chimique . . . . .	26
I.2	Réactions acido-basiques . . . . .	26
I.3	Réactions de complexation . . . . .	27
I.4	Réactions de précipitation . . . . .	27
I.5	Réactions d'oxydo-réduction . . . . .	27
II	Cinétique des systèmes chimiques . . . . .	28
II.1	Notions générales, facteurs cinétiques . . . . .	28
II.2	Mécanismes réactionnels en cinétique homogène . . . . .	29
III	Structure de la matière . . . . .	30
III.1	Structure électronique de l'atome . . . . .	30
III.2	Classification périodique . . . . .	30
III.3	Structure électronique des molécules . . . . .	31
III.4	Existence d'interactions de faible énergie . . . . .	31
IV	Chimie organique . . . . .	31
IV.1	Stéréochimie des molécules organiques . . . . .	32
IV.2	Réactivité de la liaison simple carbone-halogène . . . . .	32
IV.3	Réactivité de la liaison simple carbone-oxygène . . . . .	32
V	Thermodynamique des systèmes chimiques . . . . .	33
V.1	Grandeurs de réaction . . . . .	33
V.2	Potentiel chimique . . . . .	34
V.3	Équilibres chimiques en systèmes fermés . . . . .	35
<b>4</b>	<b><i>Programme de chimie de la voie PCSI-PSI</i></b>	
	<b><i>Approche expérimentale</i></b>	<b>37</b>
I	TP-cours . . . . .	37
I.1	Dosage acide fort /base forte par pH-métrie (1 séance) . . . . .	38
I.2	Dosage acide fort /base forte par conductimétrie (1 séance) . . . . .	38
I.3	Effet tampon (1 séance) . . . . .	38
I.4	Dosage rédox par potentiométrie (1 séance) . . . . .	39
I.5	Méthodes physiques de suivi d'une cinétique chimique (2 séances) . . . . .	39
I.6	Stéréochimie des molécules organiques (3 séances) . . . . .	39
II	Travaux pratiques . . . . .	40
III	Simulations . . . . .	40

<b>5</b>	<b><i>Programme de chimie de la voie BCPST</i></b>	
	<b><i>Approche théorique</i></b>	<b>41</b>
I	Chimie des solutions aqueuses . . . . .	42
I.1	Eau liquide-eau solvant . . . . .	42
I.2	Réactions acido-basiques . . . . .	42
I.3	Réactions de complexation . . . . .	43
I.4	Réactions de précipitation . . . . .	44
I.5	Réactions d'oxydo-réduction . . . . .	44
II	Cinétique des systèmes chimiques . . . . .	45
II.1	Notions générales, facteurs cinétiques . . . . .	45
II.2	Mécanismes réactionnels en cinétique homogène . . . . .	46
II.3	Catalyse . . . . .	46
III	Structure de la matière . . . . .	46
III.1	Structure électronique de l'atome . . . . .	47
III.2	Classification périodique . . . . .	47
III.3	Structure électronique des molécules . . . . .	47
III.4	Interaction de faible énergie . . . . .	48
IV	Chimie organique . . . . .	48
IV.1	Formules, nomenclature, isomérisation (ou plane) . . . . .	48
IV.2	Alcènes . . . . .	48
IV.3	Dérivés monohalogénés des alcanes . . . . .	49
IV.4	Alcools . . . . .	49
IV.5	Amines . . . . .	49
<b>6</b>	<b><i>Programme de chimie de la voie BCPST</i></b>	
	<b><i>Approche expérimentale</i></b>	<b>51</b>
I	TP-cours . . . . .	51
I.1	Spectrophotométrie (1 séance) . . . . .	52
I.2	Stéréochimie des molécules organiques (3 séances) . . . . .	52
I.3	Effet tampon (1 séance) . . . . .	52
II	Travaux pratiques . . . . .	53
III	Simulation . . . . .	53
<b>7</b>	<b><i>Programme de chimie de la voie MPSI</i></b>	
	<b><i>Approche théorique</i></b>	<b>55</b>
I	Chimie des solutions aqueuses . . . . .	56
I.1	Réaction chimique . . . . .	56
I.2	Réactions acido-basiques . . . . .	56
I.3	Réactions de complexation . . . . .	57
I.4	Réactions de précipitation . . . . .	57
I.5	Réactions d'oxydo-réduction . . . . .	57
II	Structure de la matière . . . . .	58
II.1	Structure électronique de l'atome . . . . .	58
II.2	Classification périodique . . . . .	59
II.3	Structure électronique des molécules . . . . .	59

III	Thermodynamique des systèmes chimiques . . . . .	59
III.1	Grandeurs de réaction . . . . .	60
III.2	Potentiel chimique . . . . .	61
III.3	Équilibres chimiques en systèmes fermés . . . . .	61
IV	Cinétique des systèmes chimiques . . . . .	62
IV.1	Notions générales, facteurs cinétiques . . . . .	62
IV.2	Mécanismes réactionnels en cinétique homogène . . . . .	63
<b>8</b>	<b><i>Programme de chimie de la voie MPSI</i></b>	
	<b><i>Approche expérimentale</i></b>	<b>65</b>
I	TP-cours . . . . .	65
I.1	Effet Tampon (1 séance) . . . . .	66
I.2	Étude cinétique d'une réaction chimique par spectrophotométrie (1 séance) . . . . .	66
II	Travaux pratiques . . . . .	67
III	Simulation . . . . .	67
<b>9</b>	<b><i>Programme de chimie de la voie TSI</i></b>	
	<b><i>Approche théorique</i></b>	<b>69</b>
I	Chimie des solutions aqueuses . . . . .	70
I.1	Eau liquide et eau solvant . . . . .	70
I.2	Réactions acido-basiques . . . . .	70
I.3	Réactions de complexation . . . . .	71
I.4	Réactions de précipitation . . . . .	71
I.5	Réactions d'oxydo-réduction . . . . .	71
II	Structure de la matière . . . . .	72
II.1	Structure électronique de l'atome . . . . .	73
II.2	Classification périodique . . . . .	73
II.3	Structure moléculaire . . . . .	73
II.4	État cristallin . . . . .	73
<b>10</b>	<b><i>Programme de chimie de la voie TSI</i></b>	
	<b><i>Approche expérimentale</i></b>	<b>75</b>
I	T.P-cours . . . . .	75
I.1	Dosage acide fort /base forte par pH-métrie (1 séance). . . . .	76
I.2	Dosage acide fort /base forte par conductimétrie (1 séance). . . . .	76
I.3	Dosage rédox par potentiométrie (1 séance). . . . .	76
II	Travaux pratiques . . . . .	76
III	Simulation . . . . .	77
<b>11</b>	<b><i>Annexes : Volumes horaires, matériel et supports logiciels</i></b>	<b>79</b>
I	Liste explicite du matériel permettant la mise en œuvre du programme de chimie. . . . .	79
II	Répartition horaire des enseignements de chimie . . . . .	81
II.1	Approche théorique . . . . .	81
II.2	Approche expérimentale . . . . .	81

# Chapitre 1

## *Programme de chimie de la voie PCSI-PC*

### *Approche théorique*

La révision des programmes de chimie des classes préparatoires s'inscrit dans le cadre de la réforme générale du système éducatif marocain entamée depuis quelques années. Le premier souci est de tenir compte des changements opérés dans les programmes de chimie des classes antérieures afin d'assurer une continuité harmonieuse dans l'acte de formation des élèves. D'un autre côté la vision des écoles d'ingénieurs, quant aux profils des élèves qu'elles souhaitent recevoir à la sortie des CPGE, est prise en considération. Ce nouveau programme de chimie a également l'ambition de rendre la chimie plus attrayante auprès des élèves par une plus grande ouverture sur le monde de l'industrie chimique.

Le programme de la classe PCSI est constitué d'une partie commune enseignée en première période qui dure jusqu'au mois de décembre. Les étudiants choisissent à la fin de cette première période, la filière PC ou la filière PSI.

L'enseignement de la chimie, comme matière à part, permet aux élèves l'acquisition des notions théoriques, du savoir-faire expérimental mettant en jeu les techniques et les outils de modélisation et de simulation de base et la connaissance de certaines applications qui présentent ou illustrent les concepts et notions fondamentaux dans le domaine des matériaux et de la synthèse organique. Ainsi les étudiants auront un niveau de base suffisant pour continuer leurs formations ultérieures dans les meilleures conditions, et aborder ainsi avec sérénité leurs futures activités scientifiques ou professionnelles.

Dans l'immédiat la formation reçue permettra aux élèves d'être mieux armés pour affronter avec confiance, les différents concours qui leurs sont destinés. Les passerelles jetées entre les classes préparatoires et l'université devraient permettre à certains élèves d'intégrer l'enseignement universitaire.

L'accent sera mis sur la démarche scientifique. L'approche expérimentale est censée développer chez l'élève des qualités inhérentes à toute science expérimentale, comme l'observation, la rigueur, la créativité, l'esprit d'initiative, et le sens critique. C'est ainsi que le rôle des TP-cours a été renforcé et une liste des TP habituels est proposée. Cette mesure vise à renforcer le côté expérimental chez l'élève, et le familiariser, le plus possible, avec les méthodes et le matériel utilisés en chimie.

Dans les cours, on tâchera à montrer que la chimie est une science vivante en multipliant les exemples tirés des différentes productions industrielles de la chimie ou des transformations chimiques qui se déroulent dans la nature. La mise en équation et la résolution mathématique des situations ne doivent pas prendre le dessus sur la compréhension des phénomènes chimiques. Un autre point fort de la chimie, qu'il est bon de souligner, est sa connection intime avec les autres disciplines scientifiques comme par exemple la physique et la biologie.

On pourra utiliser l'outil informatique à chaque fois que celui-ci est susceptible d'apporter un gain de temps ou une meilleure illustration des enseignements. C'est ainsi qu'on pourra faire appel, selon les circonstances, à des logiciels de simulation et de représentation graphique, ou à des banques de données.

Le programme de chimie de la filière PCSI-PC comprend cinq parties : la cinétique chimique, la structure de la matière, la thermodynamique des systèmes chimiques, la chimie organique et la chimie des solutions aqueuses.

Ces enseignements sont organisés en deux approches complémentaires : approche théorique et approche expérimentale selon une progression définie qu'il s'agit de respecter dans son ensemble. Toutefois, au sein de chaque partie, la liberté pédagogique du professeur est totale en ce qui concerne le choix de l'enchaînement des enseignements qu'il juge opportun.

La progression adoptée est la suivante :

- I Chimie des solutions aqueuses,
- II Cinétique des systèmes chimiques,
- III Structure de la matière,
- IV Chimie organique.
- V Thermodynamiques des systèmes chimiques.

Le programme a opté pour une progression des enseignements qui assure une transition plutôt douce entre l'enseignement antérieur et les classes préparatoires. Un tel choix est dicté par une volonté de faciliter l'insertion des élèves dans leur nouvel environnement d'apprentissage.

Au début de l'année, les exercices et problèmes directement issus des épreuves de concours, peuvent éventuellement nécessiter des adaptations avant de les présenter aux élèves.

Les commentaires inclus dans le programme, précisent les limites de ce dernier, et visent à prévenir toute dérive inflationniste.

## I Chimie des solutions aqueuses

Le but est de doter les élèves de bases théoriques et expérimentales nécessaires pour la compréhension des réactions chimiques en solutions aqueuses.

La progression de cette partie nécessite une bonne synchronisation avec celle de l'approche expérimentale.

### Programme

### Commentaires

#### I.1 Réaction chimique

Évolution d'un système chimique vers un état d'équilibre.

Constante d'équilibre  $K^\circ(T)$ .

#### I.2 Réactions acido-basiques

Définitions, exemples de couples acide-base, espèces fortes et faibles, loi de GULDBERG et WAAGE (dite d'action des masses), définition de la constante d'acidité  $K_a$ ,  $pK_a$ , classification des couples acide/base ; domaines de prédominance de la forme acide et de la forme basique ; les couples de l'eau.

On rappellera brièvement, l'avancement  $\xi$  de réaction et l'expression du quotient de réaction, vue dans les classes antérieures, en fonction des concentrations des espèces dissoutes.

On affirme l'expression de l'activité d'un constituant, le quotient de la réaction et le critère d'évolution ( le système évolue vers un état qui correspond à  $Q(\xi = \xi_{eq}) = K^\circ(T)$ ).

On rappellera brièvement les notions suivantes, rencontrées dans les niveaux antérieures : réaction chimique, équilibre chimique, définition d'acide et base selon BRONSTED, échelle du pH, autoprotolyse de l'eau. Il s'agit d'une introduction à partir d'exemples concrets.

Prévision du caractère total de la réaction par évaluation de  $\Delta pK_a$ . Règle du  $\gamma$ .

Cas où plusieurs réactions acide-base sont possibles, réaction prépondérante.

Calcul de pH des solutions suivantes :

- solution d'un monoacide fort,
- solution d'une monobase forte,
- solution d'un monoacide faible,
- solution d'une monobase faible.

Réactions acide-base dans les cas suivants :

- acide fort/base forte,
- acide faible/base forte,
- acide fort/base faible.

### I.3 Réactions de complexation

Couple donneur-accepteur de ligand.

Constante d'équilibre de la réaction de dissociation :



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

Constante de formation globale.

### I.4 Réactions de précipitation

Formation de précipités, solubilité, produit de solubilité.

Domaine d'existence d'un précipité.

Facteurs influençant la solubilité.

### I.5 Réactions d'oxydo-réduction

#### I.5.1 Équilibres d'oxydo-réduction

Couple oxydant-réducteur.

Réaction d'oxydo-réduction par transfert d'électron entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple.

L'usage distingue les acides forts et les acides faibles, ainsi que les bases fortes et les bases faibles.

On se limite aux espèces solubles.

Dans certains cas, que l'on précisera à l'aide de quelques exemples, l'écart de  $pK_a$  peut renseigner sur le caractère quantitatif de la réaction.

Seules sont envisagées les situations où une réaction prépondérante, permet de déterminer l'état final d'un système.

Le calcul du pH n'est pas un but en soi. On attachera une importance particulière à la démarche. On pourra utiliser la méthode de la réaction prépondérante.

Trois TP-cours sont en liaison avec cette partie :

- dosage d'acide fort /base forte par pH-métrie,
- dosage d'acide fort /base forte par conductimétrie,
- effet tampon.

On introduira la nomenclature des complexes au fur et à mesure des besoins.

Sur des exemples on traitera la compétition entre deux ligands ou entre deux centres métalliques.

On donnera des exemples de sels totalement solubles (solubilité très élevée, avec ordre de grandeur) et des sels peu solubles.

On définira la frontière d'existence d'une espèce solide comme la limite d'apparition du solide.

On évoquera l'influence de la température, du pH, de l'ion commun, de la formation d'un complexe soluble et de la formation d'un autre précipité.

Le cas d'un hydroxyde métallique amphotère sera traité en exercice.

Rappeler brièvement les notions suivantes, vue dans les classes antérieures : réaction d'oxydoréduction, oxydant, réducteur et couple redox.

On introduit les nombres d'oxydation au fil des besoins.

### I.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. Autres électrodes de références.

Potentiels standard.

Formule de NERNST.

Les piles électrochimiques sont aux programmes des classes antérieures, toutefois, on reprendra complètement leur étude. On utilisera l'exemple de la pile DANIEL pour expliquer le principe de fonctionnement.

La formule de NERNST est admise. On tachera de l'écrire dans différents cas de couples redox.

### I.5.3 Prévision d'une réaction d'oxydo-réduction

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

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

On exploitera l'unicité du potentiel de la solution.

À ce stade un dosage rédox par potentiométrie fera l'objet d'un TP-cours.

### I.5.4 Diagrammes potentiel-pH

Construction des diagrammes potentiel-pH de l'eau et du fer.

On se limitera aux espèces suivantes :  $Fe(s)$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe(OH)_2(s)$ ,  $Fe(OH)_3(s)$ .

La construction complète de tout autre diagramme potentiel-pH ne peut être exigée.

On pourra interpréter en exercice le diagramme potentiel-pH du cuivre.

## II Cinétique des systèmes chimiques

On se limitera aux réacteurs fermés.

L'outil informatique peut être utilisé avec profit dans certains calculs en cinétique formelle.

Les méthodes colorimétrique, conductimétrique, pH-métrique, spectrophotométrique sont utilisées dans l'approche expérimentale pour suivre l'évolution d'une concentration ou d'une grandeur physique au fil du temps.

Les phénomènes de catalyse pourront être traités en exercices ou lors de travaux pratiques.

## Programme

## Commentaires

### II.1 Notions générales, facteurs cinétiques

Vitesses en cinétique chimique :

- Vitesses de disparition ou de formation d'un constituant dans le cas d'un réacteur fermé de composition uniforme,

On souligne que la définition et la mesure de ces vitesses sont indépendantes de l'écriture de l'équation bilan de la réaction.

- Vitesse volumique de réaction :  $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ .

Facteurs cinétiques.

Définition d'un ordre

Réaction avec ordre et coefficient de vitesse.<sup>1</sup>

Réaction sans ordre.

Loi expérimentale d'ARRHENIUS, énergie d'activation.

Lois de vitesse pour les réactions chimiques présentant un ordre un ou deux.

Dégénérescence de l'ordre.

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

<sup>1</sup> nouvelle appellation de la constante de vitesse selon la recommandation de l'UICPA (union internationale de chimie pure et appliquée)

## II.2 Mécanismes réactionnels en cinétique homogène

Processus élémentaires.

Intermédiaires réactionnels.

Profil réactionnel.

Molécularité d'un processus élémentaire.

Loi de VAN'T HOFF

Approximation de l'état quasi-stationnaire.

Mécanismes en séquence ouverte (par stades).

Étape cinétiquement déterminante.

Mécanismes en séquence fermée (en chaîne).

On rappelle brièvement la définition de la vitesse volumique de réaction vue en deuxième année du baccalauréat et on l'exprime en fonction des vitesses de formation et de disparition d'un constituant.

On commence par rappeler les résultats de l'étude qualitative des facteurs cinétiques (concentration, température, catalyseur) faite en deuxième année du baccalauréat, ensuite on approfondit l'étude quantitativement pour les facteurs température et concentration.

On souligne que l'ordre est une notion expérimentale.

À l'occasion de travaux pratiques, on montre l'intérêt des méthodes différentielle et intégrale pour la détermination de l'ordre.

Les travaux pratiques donnent l'occasion de rencontrer des situations de dégénérescence de l'ordre et de rechercher dans quelle mesure des résultats expérimentaux sont compatibles avec l'hypothèse d'un ordre donné.

On rappelle la notion de temps de demi-réaction et on complète l'étude en examinant d'autres cas (exemple : deux réactifs mélangés en proportions stoechiométriques).

On interprète qualitativement les phénomènes en termes de chocs efficaces.

On signale l'influence de la concentration sur la fréquence des chocs et celle de la température sur la proportion de chocs efficaces.

On utilise les ressources informatiques pour introduire l'approximation de l'état quasi stationnaire lors de l'étude de deux réactions successives.

On traite les exemples  $SN_1$ ,  $SN_2$ ,  $E_1$  et  $E_2$ .

L'étude des mécanismes s'appuie sur les lois de vitesses expérimentales

La définition quantitative de la longueur de chaîne est hors programme.

### III Structure de la matière

Il s'agit de fournir aux élèves un bref aperçu sur l'interprétation de la structure de la matière à partir des résultats de la mécanique quantique. Ce qui conduit naturellement à l'évolution des propriétés des éléments chimiques dans la classification périodique.

On pourra signaler que MENDELEIEV avait établi une première classification périodique en se basant sur les analogies des propriétés chimiques des corps simples.

Les programmes des classes antérieures contiennent un certain nombre de notions sur la structure de la matière.

Dans les programmes de chimie des classes préparatoires la structure de la matière est traitée avec une approche différente. Sauf mention contraire, on reprendra complètement ces notions.

## Programme

## Commentaires

### III.1 Structure électronique de l'atome

#### III.1.1 Quantification de l'énergie dans l'atome d'hydrogène

Spectres d'émission et d'absorption de l'atome d'hydrogène : constante de RHYDBERG.

Niveaux d'énergie électroniques :  $E_n = -\frac{13,6}{n^2}$  (eV).

Les structures de l'atome et du noyau vues dans les classes antérieures sont rappelées sommairement.

L'expérience permettra de relier, dans le cas de l'atome d'hydrogène, l'énergie au nombre quantique n.

On donnera l'expression de l'énergie dans le cas des hydrogénoïdes.

#### III.1.2 Structure électronique de l'atome : quelques notions quantiques.

Existence de niveaux d'énergie quantifiés dans l'atome, dégénérescence de ces niveaux.

Probabilité de présence d'un électron dans une région de l'espace.

Orbitale atomique.

L'équation de SCHRÖDINGER est hors programme.

On se contentera de la représentation des orbitales atomiques s, p et d sans chercher à expliciter les expressions mathématiques des fonctions d'onde.

Ces nombres permettront une classification de certains états d'un électron.

Les nombres quantiques : n, l,  $m_l$  et  $m_s$ .

Principe de PAULI.

Configuration électronique d'un atome à l'état fondamental : règles de remplissage des cases quantiques (HUND et KLECHKOWSKY).

Électrons de coeur, électrons de valence.

Atomes polyélectroniques, règles de SLATER : énergie et rayon.

On illustrera le calcul des énergies des atomes ou des ions par des exemples.

### III.2 Classification périodique

Notion d'élément chimique.

Lecture de la classification périodique : familles chimiques, structure en blocs.

On présentera la classification périodique en 18 colonnes recommandée par l'UICPA .

Évolution de quelques propriétés atomiques : énergie d'ionisation, affinité électronique, électronégativité (au sens de MULLIKEN), rayons atomiques, rayons de VAN DER WAALS, polarisabilité, acido-basicité et rédox.

### III.3 Structure électronique des molécules

#### III.3.1 Liaison covalente localisée

Liaison covalente localisée.  
Règle de l'octet.

Formules de LEWIS de molécules et d'ions polyatomiques simples.

Prévision de la géométrie de quelques ions et molécules simples par la méthode de répulsion des paires électroniques de la couche de valence (méthode VSEPR ou règles de GILLESPIE).

#### III.3.2 Liaison covalente délocalisée

Conjugaison, énergie de résonance, mésomérie.

### III.4 Description des molécules diatomiques homonucléaires

Principe de construction des orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA) de même symétrie; notion de recouvrement de deux OA.

Commentaire du diagramme des orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires des éléments de la deuxième période de la classification périodique des éléments.

### III.5 Existence d'interactions de faible énergie

Interactions de VAN DER WAALS.

Liaison hydrogène.

## IV Chimie organique

L'étude de cette partie vise l'initiation à la synthèse organique. La stéréoisomérie de configuration et l'analyse conformationnelle feront l'objet de TP-cours.

On dégagera le lien entre ces propriétés et les électrons de valence. On signalera l'existence d'autres échelles d'électronégativité : PAULING et ALRED-ROCHOW.

Cette rubrique s'appuiera sur l'utilisation d'un logiciel ou d'une banque de données sur les éléments chimiques.

Toute théorie de la liaison covalente est hors programme. Des exemples, comme celui des radicaux libres, seront utilisés pour illustrer les limites de la règle de l'octet.

Les structures étudiées font intervenir les 18 premiers éléments chimiques, en plus du brome et de l'iode.

On se limitera aux formules  $AX_nE_m$  avec  $n + m \leq 4$  et aux formules  $AX_5$  et  $AX_6$ .

On traitera des exemples de molécules organiques.

On donnera l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu et on soulignera les conséquences sur les propriétés physiques.

Le principe de construction est limité à l'interaction entre deux orbitales atomiques.

On utilise les notations  $\sigma$  et  $\pi$ .

En travaux dirigés, on peut aborder des exemples de molécules diatomiques hétéronucléaires des éléments de la première et deuxième ligne de la classification périodique des éléments.

On fournit un ordre de grandeur des énergies mises en jeu et on souligne les conséquences sur les propriétés physiques.

On signale que la liaison hydrogène peut être aussi intramoléculaire.

Les constatations expérimentales sont interprétées à l'aide de modèles (mécanismes limites par exemple).

La nomenclature des composés étudiés est donnée.

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

### IV.1 Stéréochimie des molécules organiques

Formule brute.

Formules planes développées, semi-développées.

Représentation topologique en perspective cavalière et de NEWMAN.

Isomérisie de constitution (isomérisie de chaîne, isomérisie de position, isomérisie de fonction).

Les notions de formule brute, formule développée, de chaînes linéaires ramifiées, cycliques, saturées et non saturées sont vues en première année du baccalauréat. Elles seront rappelées brièvement.

Les représentations en perspective de CRAM sont vues dans les classes antérieures.

La représentation de FISCHER est hors programme.

Les règles élémentaires de nomenclature seront données au fur et à mesure du déroulement du cours de chimie organique .

La nomenclature érythro-thréo n'est pas utilisée.

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

On illustrera, à l'aide d'un exemple, les méthodes de séparation des énantiomères.

Les stéréoisomérises de conformation et de configuration feront l'objet de TP-cours.

### IV.2 Réactivité de la liaison simple carbone-halogène

Définitions : nucléophile, effets inductifs.

Réactions de substitution nucléophile : mécanismes limites  $SN_1$  et  $SN_2$ .

Réactions d'élimination : mécanismes limites  $E_1$  et  $E_2$ .

Les groupements fonctionnels des amines, dérivés halogénés, alcools, aldéhydes et acides carboxyliques sont des pré-requis des élèves.

Les dérivés fluorés des alcanes ne sont pas au programme. 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 règle de ZAITSEV n'est pas justifiée

### IV.3 Réactivité de la liaison simple carbone-oxygène

Obtention d'éthers-oxydes : synthèse de WILLIAMSON (mécanisme).

Passage de ROH à RX :

- par HX (mécanisme) ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ );
- par  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$  et  $\text{SOCl}_2$ .

Déshydratation inter et intramoléculaire en milieu acide (mécanismes).

### IV.4 Réactivité de la double liaison carbone-carbone

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

Coupages par ozonolyse.

### IV.5 Organomagnésiens mixtes

Préparation des organomagnésiens mixtes, conditions expérimentales.

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.

### IV.6 Élaboration de polymères organiques

Structure et réactivité des monomères : styrène et méthacrylate de méthyle.

Polymérisation anionique :

- amorçage, propagation, cinétique globale,
- régiosélectivité et stéréosélectivité de la polymérisation (tacticité).

Polymérisation radicalaire homogène, amorçage, propagation, cinétique globale.

Relation entre la structure et les propriétés macroscopiques des polymères.

Les mécanismes des réactions mettant en jeu  $\text{PX}_3$  et  $\text{SOCl}_2$  ne sont pas au programme.

On présente uniquement le mécanisme de déshydratation intramoléculaire des alcools tertiaires ( $E_1$ ). On signale que, dans certaines conditions, il peut apparaître une déshydratation intermoléculaire.

Seule l'addition stéréospécifique anti des dihalogènes est exigible.

Les termes régiosélectivité, stéréospécificité, anti seront définis.

Le mécanisme de la coupure par ozonolyse est hors programme.

On justifie le choix du solvant ainsi que les réactions secondaires qui peuvent se produire lors de la préparation. On introduit l'acido-basicité de LEWIS.

Les mécanismes de synthèse des organomagnésiens ne sont pas au programme.

La notion de polymérisation est déjà vue en première année de baccalauréat.

On souligne le caractère sélectif de la polymérisation anionique qui s'applique à des monomères particuliers.

Seul le mécanisme global est présenté dans le cas où les réactions de terminaison sont négligeables.

Le mécanisme détaillé impliquant les différentes espèces réactives (paires d'ions et ions libres) est hors programme.

On souligne, en s'appuyant sur des exemples, quelques conséquences des isoméries sur les propriétés des matériaux polymères.

Des exemples peuvent illustrer l'importance de ces notions :

- tacticité dans le polystyrène,
- polymérisation 1-2, 3-4 et 1-4 (cis et trans) de l'isoprène.

## V Thermodynamique des systèmes chimiques

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 les grandeurs standard de réaction pour une température quelconque.

### Programme

### Commentaires

#### V.1 Grandeurs de réaction

Description d'un système fermé en réaction chimique :

- Notion de phase,
- Paramètres physiques intensifs (T et P) d'une phase

homogène,

- Grandeurs intensives de composition d'une phase : concentrations molaires, fractions molaires, pressions partielles pour un mélange idéal de gaz parfaits,

- Écriture conventionnelle de l'équation bilan d'une réaction chimique.

Modèles de transformation isobare, isotherme ou adiabatique.

Chaleur reçue lors d'une évolution isobare.

Grandeurs standard de réaction :

- État standard et grandeurs molaires standard d'un constituant pur,

- Grandeurs standard  $\Delta_r H^\circ(T)$ ,  $\Delta_r S^\circ(T)$ ,  $\Delta_r C_p^\circ(T)$  de réaction chimique,

- Signe de  $\Delta_r H^\circ(T)$  : définition d'une réaction endothermique ou exothermique,

- Signe de  $\Delta_r S^\circ(T)$  et production du désordre par la réaction.

Effets thermiques en réacteur isobare :

- Chaleur reçue Q en réacteur isobare isotherme : relation  $\Delta H = Q = \xi \Delta_r H^\circ(T)$

Les coefficients stoechiométriques sont considérés algébriques.

Ces modèles de transformations sont simplement cités pour mieux expliciter le lien avec le cours de physique.

Le programme se limite à l'étude des transformations isobares et privilégie l'enthalpie par rapport à l'énergie interne.

La mesure d'une enthalpie standard de réaction fait l'objet d'un TP.

- Variation de température en réacteur adiabatique isobare : bilan enthalpique et échauffement du mélange, température de fin de réaction.

États standard de référence d'un élément chimique.

Grandeurs standard de formation d'un corps.

Loi de HESS, expression de  $\Delta_r H^\circ(T)$  en fonction des enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^\circ(T)$  des constituants à une température donnée.

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

Discontinuité de  $\Delta_r H^\circ(T)$ ,  $\Delta_r S^\circ(T)$  et  $\Delta_r C_p^\circ(T)$  lors d'un changement d'état d'un constituant.

Utilisation des tables thermodynamiques pour les calculs des grandeurs de réaction à 298K.

## V.2 Potentiel chimique

Enthalpie libre, énergie libre d'un système.

Critère d'évolution d'un système.

Expressions différentielles de  $G(T, P, n_i)$  et de  $F(T, v, n_i)$ .

Définition du potentiel chimique  $\mu_i$ .

Expression de  $G$  en fonction des potentiels chimiques des constituants du système.

Relation de GIBBS-DUHEM

Expression du potentiel chimique dans chacun des cas :

- gaz parfait pur ou dans un mélange,
- corps dans un mélange idéal de liquides,
- corps solide ou liquide non miscible,
- soluté dans une solution idéale,
- solvant.

On généralisera les expressions du potentiel chimique aux cas des systèmes réels en introduisant les notions de coefficient d'activité et de coefficient de fugacité.

Définition du potentiel chimique standard  $\mu_i^\circ$  à une température T.

Expression de  $\mu_i^\circ$  en fonction de l'enthalpie molaire et l'entropie molaire standard.

Expression de  $\Delta_r G^\circ$  en fonction des potentiels chimiques standard.

Relation de GIBBS-HELMOLTZ

On traite sur un exemple une transformation isobare rapide et on calcule la température maximale théorique (température de flamme).

$G$  et  $F$  sont définies comme des grandeurs énergétiques du système  $G = H - TS$ ,  $F = U - TS$ .

$\mu_i$  est défini à partir de  $G$ .

L'expression de  $\mu_i$  peut être établie pour un gaz parfait pur et admise pour les autres cas.

On justifiera la faible influence de la pression sur le potentiel chimique des corps en phase condensée en faisant appel à des ordres de grandeur des volumes molaires.

À ce stade, on définira l'état standard d'un soluté.

### V.3 Équilibres chimiques en systèmes fermés

Condition d'équilibre chimique à température  $T$  et pression  $P$  fixées. Constante d'équilibre chimique, loi d'action des masses (relation de GULDBERG et WAAGE) :

$$K^\circ(T) = Q_{equi}(\xi = \xi_{equi}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

Relation de VAN'T HOFF.

Composition du système à l'équilibre chimique.

On précise que la constante d'équilibre est une caractéristique de la réaction qui ne dépend que de la température et de l'écriture conventionnelle de l'équation de la réaction. Elle peut être calculée à partir des données des tables thermodynamiques ou déterminée expérimentalement à partir du quotient de la réaction à l'équilibre chimique et à la température considérée.

Retour sur des exemples d'équilibres en solution aqueuse.

On calculera l'avancement de réaction à l'équilibre chimique.

Les lois de déplacement des équilibres seront traitées en deuxième année.

## Chapitre 2

# *Programme de chimie de la voie PCSI-PC*

## *Approche expérimentale*

L'objectif de l'approche expérimentale est de permettre aux élèves d'acquérir des savoirs et des savoir-faire expérimentaux. Une liaison avec les connaissances théoriques sous-jacentes du travail expérimental est toujours utile afin de tester la validité du modèle adopté ou de la loi étudiée. L'utilisation de l'outil informatique est susceptible d'alléger considérablement cette tâche par les diverses possibilités qu'elle offre comme la simulation ou l'acquisition des données.

Si l'intérêt du compte-rendu est évident, en revanche il faut veiller à ce qu'il ne prenne pas une importance considérable, en temps, par rapport au travail expérimental proprement dit.

Dans le laboratoire de chimie on insistera sur le respect des règles générales de sécurité. Chaque fois qu'un produit chimique est utilisé, son pictogramme est précisé et sa signification est clairement indiquée, ainsi que les phrases de risques **R** et les phrases de sécurités **S**.

L'approche expérimentale comprendra les TP et les TP-cours.

### I TP-cours

Les contenus des TP-cours constituent un ensemble de connaissances et de compétences exigibles.

Le principe d'un TP-cours est assez différent de celui d'un TP habituel. Son objectif est de permettre aux élèves de construire, de manière active, des savoirs ou des savoir-faire théoriques ou expérimentaux selon un plan préétabli par l'enseignant. En effet les élèves manipulent et proposent des exploitations. Le professeur se charge alors de réaliser les conclusions. En ce sens, un TP-cours est guidé par le professeur comme pour un cours magistral habituel. Les instructions doivent être fournies aux élèves progressivement au cours du déroulement de la séance. Il est donc déconseillé de fournir aux élèves un mode opératoire similaire à celui des séances des travaux pratiques.

Un TP-cours exige de l'enseignant une certaine vigilance pour assurer une bonne gestion du temps et une synchronisation suffisante du travail des binômes.

On peut résumer les étapes du travail lors d'un TP-cours comme suit :

1. L'enseignant fixe un objectif, comme par exemple étudier un phénomène, modéliser une situation physique, ou découvrir une loi.
2. L'enseignant fournit les instructions nécessaires pour guider le travail expérimental et respecter les consignes de sécurité.
3. Réalisation des mesures ou observations par les élèves et expression des premières exploitations.
4. Discussions des résultats dans leur ensemble et formulation des premières conclusions.

5. Réalisation d'éventuelles mesures supplémentaires ou d'observations pour compléter le travail
6. Cette étape ressemble beaucoup aux activités ordinaires du professeur dans un cours magistral : explications, démonstrations, exemples d'applications, exercices simples et conclusions.

Ce processus peut être répété jusqu'à atteindre l'ensemble des objectifs de la séance.

Les élèves de la filière PCSI, ont vu certaines pratiques expérimentales dans l'enseignement secondaire qualifiant, en particulier :

- L'utilisation de la balance et de la verrerie pour la préparation d'une solution aqueuse.
- Exemples de dosages pH-métriques (dosage des produits de la vie courante).
- Exemples de dosages conductimétriques.
- Exemples de dosages d'oxydoréduction.

Les TP et TP-cours vont renforcer et compléter ces acquis.

## Programme

## Commentaires

### I.1 Dosage acide fort /base forte par pH-métrie (1 séance)

Notion de dosage : réaction quasi-totale.

Le principe de fonctionnement d'une électrode de verre est hors programme.

Tracé de la courbe de dosage.

On montre le principe d'étalonnage d'un pH-mètre.

On exploite la courbe de titrage pour déterminer une grandeur caractéristique de la solution ou à la détermination d'une constante thermodynamique.

### I.2 Dosage acide fort /base forte par conductimétrie (1 séance)

Principes de base.

Détermination de la constante de la cellule du conductimètre.

Conductivité d'une solution.

On peut tracer la conductance de la solution en fonction du volume de la solution titrante ajoutée.

On notera que le virage d'un indicateur coloré a lieu au point de changement de pente de la courbe.

On exploite la courbe de titrage pour déterminer une grandeur caractéristique de la solution ou à la détermination d'une constante thermodynamique.

### I.3 Effet tampon (1 séance)

Définition de la solution tampon et du pouvoir tampon.

Préparation de solution tampon.

On indique les différentes méthodes de préparation d'une solution tampon.

On définira la zone de HENDERSON.

Ces effets sont illustrés expérimentalement.

Effet de la dilution sur une solution tampon.

Effet de l'ajout d'un acide ou d'une base sur la solution tampon.

L'outil informatique peut être utilisé dans l'exploitation des résultats expérimentaux.

On donnera des exemples montrant l'intérêt de l'effet tampon.

#### I.4 Dosage rédox par potentiométrie (1 séance)

Principe de base : Potentiométrie à intensité nulle.  
L'électrode de référence, l'électrode de travail.  
Dosage potentiométrique.

On indique sur un schéma le principe de la pile utilisée .

On exploite l'équivalence pour déterminer une concentration, un potentiel standard ou un produit de solubilité.

#### I.5 Méthodes physiques de suivi d'une cinétique chimique (2 séances)

Suivi par spectrophotométrie.

On utilise la loi de BEER-LAMBERT en spectrophotométrie.

Suivi par conductimétrie.

On montre l'intérêt d'étalonner la cellule d'un conductimètre.

Suivi par polarimétrie.

On utilise la loi de BIOT en polarimétrie.

On peut utiliser des appareils de mesure interfacés avec un micro-ordinateur.

#### I.6 Stéréochimie des molécules organiques (3 séances)

Représentation de la structure spatiale d'une molécule.

Le but est d'utiliser les modèles moléculaires en vue de représenter les molécules organiques dans l'espace.

Représentation de CRAM, projection de NEWMAN, représentation en perspective.

Stéréoisométrie de conformation.

Stéréoisométrie de conformation de chaînes fermées à liaisons simples.

Le cyclohexane (conformation chaise, inversion de conformation (interconversion chaise-chaise, conformation bateau).

Le cyclohexane monosubstitué et polysubstitué.

Stabilité comparée des conformères.

Stéréoisométrie de configuration.

Classement des substituants : règle de KAHN INGOLD et PRELOG.

Énantiomères.

Chiralité.

Exemple du carbone asymétrique (configuration R et S).

Relation d'énantiométrie (définition, propriété des énantiomères).

Stéréoisométrie de configuration.

Diastéréoisométrie.

Diastéréoisométrie due à une liaison  $C = C$  (configuration Z et E).

Diastéréoisométrie dans des composés possédant plusieurs atomes de carbone Asymétriques :

- Deux atomes de  $C^*$  différemment substitués,
- Deux atomes de  $C^*$  identiquement substitués.

## I.7 Méthodes d'identification (1 séance)

Détermination d'une température de fusion à l'aide du banc de KOFLER.

On se limite à une simple présentation des méthodes utilisées.

Détermination d'un indice de réfraction.

Caractérisation par chromatographie.

On présente la chromatographie sur couche mince et la chromatographie sur colonne.

## II Travaux pratiques

Les thèmes, méthodes et montages mentionnés ici ne sont pas exigibles. Leur contenu et leur organisation relèvent de l'initiative pédagogique du professeur.

N.O.	Titre	Nombre de séances
1	Initiation aux TP de Chimie. Règles de sécurité au laboratoire de Chimie.	1
2	Préparation des solutions en Chimie ; Dilution d'une solution concentrée ; Mise en solution d'un solide ; Présentation d'un résultat numérique : chiffres significatifs, erreurs et incertitudes.	1
3	Étude cinétique d'une réaction chimique par spectrophotométrie.	1
4	Détermination de l'ordre d'une réaction chimique ; effet de la température, énergie d'activation.	1
5	Étude cinétique de l'hydratation du saccharose par polarimétrie.	1
6	Détermination de l'ordre partiel par rapport à un réactif.	1
7	Extraction et caractérisation d'une huile essentielle.	1
8	Déshydratation du cyclohexanol.	1
9	Détermination calorimétrique d'une enthalpie de réaction.	1
10	Complexométrie (détermination de la dureté d'une eau ou pouvoir complexant).	1
11	Dosage pH-métrique et conductimétrique acide faible / base forte (degré d'acidité d'un vinaigre, vitamine C, ...).	1
12	Dosage pH-métrique et conductimétrique d'un polyacide par une base forte (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> d'un soda, jus d'orange, jus de citron ...).	1
13	Étude d'une réaction de précipitation (BaSO <sub>4</sub> , AgCl, PbSO <sub>4</sub> , ...).	1
14	Dosage potentiométrique.	1
15	Dosage iodométrique de l'eau de Javel.	1
16	Extraction liquide-liquide par lavage et décantation ; Caractérisation des groupes fonctionnels ; Chromatographie sur couche mince et sur colonne.	2
17	Préparation d'un éther.	1
18	Oxydation d'un alcool.	1
19	Synthèse d'un dérivé halogéné.	1
20	Synthèse d'un organomagnésien	1

Fin

### III Simulations

Orbitales atomiques.
Exploitation d'une banque de données sur les éléments chimiques.
Cinétique chimique et mécanisme réactionnel.



## Chapitre 3

# *Programme de chimie de la voie PCSI-PSI*

## *Approche théorique*

La révision des programmes de chimie des classes préparatoires s'inscrit dans le cadre de la réforme générale du système éducatif marocain entamée depuis quelques années. Le premier souci est de tenir compte des changements opérés dans les programmes de chimie des classes antérieures afin d'assurer une continuité harmonieuse dans l'acte de formation des élèves. D'un autre côté la vision des écoles d'ingénieurs, quant aux profils des élèves qu'elles souhaitent recevoir à la sortie des CPGE, est prise en considération. Ce nouveau programme de chimie a également l'ambition de rendre la chimie plus attrayante auprès des élèves par une plus grande ouverture sur le monde de l'industrie chimique.

Le programme de la classe PCSI est constitué d'une partie commune enseignée en première période qui dure jusqu'au mois de décembre. Les étudiants choisissent à la fin de cette première période, la filière PC ou la filière PSI.

L'enseignement de la chimie, comme matière à part, permet aux élèves l'acquisition des notions théoriques, du savoir-faire expérimental mettant en jeu les techniques et les outils de modélisation et de simulation de base et la connaissance de certaines applications qui présente ou illustrent les concepts et notions fondamentaux dans le domaine des matériaux et de la synthèse organique. Ainsi les étudiants auront un niveau de base suffisant pour continuer leurs formations ultérieures dans les meilleures conditions, et aborder ainsi avec sérénité leurs futures activités scientifiques ou professionnelles.

Dans l'immédiat la formation reçue permettra aux élèves d'être mieux armés pour affronter avec confiance, les différents concours qui leur sont destinés. Les passerelles jetées entre les classes préparatoires et l'université permettront à certains élèves d'intégrer l'enseignement universitaire.

L'accent sera mis sur la démarche scientifique. L'approche expérimentale est censée développer chez l'élève des qualités inhérentes à toute science expérimentale, comme l'observation, la rigueur, la créativité, l'esprit d'initiative, et le sens critique. D'ailleurs une des principales nouveautés apportées par ce nouveau programme de chimie est l'instauration des TP-cours, en plus des TP habituels. Cette mesure vise à renforcer le côté expérimental chez l'élève, et le familiariser, le plus possible, avec les méthodes et le matériel utilisés en chimie.

Dans les cours, on tâchera à montrer que la chimie est une science vivante en multipliant les exemples tirés des différentes productions industrielles de la chimie ou des transformations chimiques qui se déroulent dans la nature. La mise en équation et la résolution mathématique des situations ne doivent pas prendre le dessus sur la compréhension des phénomènes chimiques. Un autre point fort de la chimie, qu'il est bon de souligner, est sa connection intime avec les autres disciplines scientifiques comme par exemple la physique et la biologie.

On pourra utiliser l'outil informatique à chaque fois que celui-ci est susceptible d'apporter un gain de temps ou une meilleure illustration des enseignements. C'est ainsi qu'on pourra faire appel, selon les circonstances, à des logiciels de calcul formel et de représentation graphique, ou à des banques de données.

Le programme de chimie de la filière PCSI-PC comprend cinq parties : la cinétique chimique, la structure de la matière, la thermodynamique des systèmes chimiques, la chimie organique et la chimie des solutions aqueuses.

Ces enseignements sont organisés en deux approches complémentaires : approche théorique et approche expérimentale selon une progression définie qu'il s'agit de respecter dans son ensemble. Toutefois, au sein de chaque partie, la liberté pédagogique du professeur est totale en ce qui concerne le choix de l'enchaînement des enseignements qu'il juge opportun. La progression adoptée est la suivante :

- I Chimie des solutions aqueuses,
- II Cinétique des systèmes chimiques,
- III Structure de la matière,
- IV Chimie organique.
- V Thermodynamiques des systèmes chimiques.

Le programme a opté pour une progression des enseignements qui assure une transition plutôt douce entre l'enseignement antérieur et les classes préparatoires. Un tel choix est dicté par une volonté de faciliter l'insertion des élèves dans leur nouvel environnement d'apprentissage.

Au début de l'année, Les exercices et problèmes directement issus des épreuves de concours, peuvent éventuellement nécessiter des adaptations avant de les présenter aux élèves.

Les commentaires inclus dans le programme, précisent les limites de ce dernier, et visent à prévenir toute dérive inflationniste.

## I Chimie des solutions aqueuses

Le but est de doter les élèves de bases théoriques et expérimentales nécessaires pour la compréhension des réactions chimiques en solutions aqueuses.

La progression de cette partie nécessite une bonne synchronisation avec celle de l'approche expérimentale.

### Programme

### Commentaires

#### I.1 Réaction chimique

Évolution d'un système chimique vers un état d'équilibre.

On rappellera brièvement, l'avancement  $\xi$  de réaction et l'expression du quotient de réaction, vue dans les classes antérieures, en fonction des concentrations des espèces dissoutes.

Constante d'équilibre  $K^\circ(T)$ .

On affirme l'expression de l'activité d'un constituant, le quotient de la réaction et le critère d'évolution ( le système évolue vers un état qui correspond à  $Q(\xi = \xi_{eq}) = K^\circ(T)$ ).

#### I.2 Réactions acido-basiques

Définitions, exemples de couples acide-base, espèces fortes et faibles, loi de GULDBERG et WAAGE (dite d'action des masses), définition de la constante d'acidité  $K_a$ ,  $pK_a$ , classification des couples acide/base ; domaines de prédominance de la forme acide et de la forme basique ; les couples de l'eau.

On rappellera brièvement les notions suivantes, rencontrées dans les niveaux antérieures : réaction chimique, équilibre chimique, définition d'acide et base selon BRONSTED, échelle du pH, autoprotolyse de l'eau. Il s'agit d'une introduction à partir d'exemples concrets.

Prévision du caractère total de la réaction par évaluation de  $\Delta pK_a$ . Règle du  $\gamma$ .

Cas où plusieurs réactions acide-base sont possibles, réaction prépondérante.

Calcul de pH des solutions suivantes :

- solution d'un monoacide fort,
- solution d'une monobase forte,
- solution d'un monoacide faible,
- solution d'une monobase faible.

Réactions acide-base dans les cas suivants :

- acide fort/base forte,
- acide faible/base forte,
- acide fort/base faible.

### I.3 Réactions de complexation

Couple donneur-accepteur de ligand.

Constante d'équilibre de la réaction de dissociation :



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

Constante de formation globale.

### I.4 Réactions de précipitation

Formation de précipités, solubilité, produit de solubilité.

Domaine d'existence d'un précipité.

Facteurs influençant la solubilité.

### I.5 Réactions d'oxydo-réduction

#### I.5.1 Équilibres d'oxydo-réduction

Couple oxydant-réducteur.

Réaction d'oxydo-réduction par transfert d'électron entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple.

L'usage distingue les acides forts et les acides faibles, ainsi que les bases fortes et les bases faibles.

On se limite aux espèces solubles.

Dans certains cas, que l'on précisera à l'aide de quelques exemples, l'écart de  $pK_a$  peut renseigner sur le caractère quantitatif de la réaction.

Seules sont envisagées les situations où une réaction prépondérante, permet de déterminer l'état final d'un système.

Le calcul du pH n'est pas un but en soi. On attachera une importance particulière à la démarche. On pourra utiliser la méthode de la réaction prépondérante.

Trois TP-cours sont en liaison avec cette partie :

- dosage d'acide fort /base forte par pH-métrie,
- dosage d'acide fort /base forte par conductimétrie,
- effet tampon.

On introduira la nomenclature des complexes au fur et à mesure des besoins.

Sur des exemples on traitera la compétition entre deux ligands ou entre deux centres métalliques.

Exemples de sels totalement solubles (solubilité très élevée, avec ordre de grandeur) et des sels peu solubles.

On définira la frontière d'existence d'une espèce solide comme la limite d'apparition du solide.

On évoquera l'influence de la température, du pH, de l'ion commun, de la formation d'un complexe soluble et de la formation d'un autre précipité.

Le cas d'un hydroxyde métallique amphotère sera traité en exercice.

Rappeler brièvement les notions suivantes, vue dans les classes antérieures : réaction d'oxydoréduction, oxydant, réducteur et couple redox.

On introduit les nombres d'oxydation au fil des besoins.

### I.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. Autres électrodes de références.

Potentiels standard.

Formule de NERNST.

Les piles électrochimiques sont aux programmes des classes antérieures, toutefois, on reprendra complètement leur étude. On utilisera l'exemple de la pile DANIEL pour expliquer le principe de fonctionnement.

La formule de NERNST est admise. On tachera de l'écrire dans différents cas de couples redox.

### I.5.3 Prévision d'une réaction d'oxydo-réduction

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

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

On exploitera l'unicité du potentiel de la solution.

À ce stade un dosage rédox par potentiométrie fera l'objet d'un TP-cours.

### I.5.4 Diagrammes potentiel-pH

Construction des diagrammes potentiel-pH de l'eau et du fer.

On se limitera aux espèces suivantes :  $Fe(s)$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe(OH)_2(s)$ ,  $Fe(OH)_3(s)$ .

La construction complète de tout autre diagramme potentiel-pH ne peut être exigée.

On pourra interpréter en exercice le diagramme potentiel-pH du cuivre.

## II Cinétique des systèmes chimiques

On se limitera aux réacteurs fermés.

L'outil informatique peut être utilisé avec profit dans certains calculs en cinétique formelle.

Les méthodes colorimétrique, conductimétrique, pH-métrique, spectrophotométrique sont utilisées dans l'approche expérimentale pour suivre l'évolution d'une concentration ou d'une grandeur physique au fil du temps.

Les phénomènes de catalyse pourront être traités en exercices ou lors de travaux pratiques.

## Programme

## Commentaires

### II.1 Notions générales, facteurs cinétiques

Vitesses en cinétique chimique :

- Vitesses de disparition ou de formation d'un constituant dans le cas d'un réacteur fermé de composition uniforme,

On souligne que la définition et la mesure de ces vitesses sont indépendantes de l'écriture de l'équation bilan de la réaction.

- Vitesse volumique de réaction :  $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ .

Facteurs cinétiques.

Définition d'un ordre

Réaction avec ordre et coefficient de vitesse.<sup>1</sup>

Réaction sans ordre.

Loi expérimentale d'ARRHENIUS, énergie d'activation.

Lois de vitesse pour les réactions chimiques présentant un ordre un ou deux.

Dégénérescence de l'ordre.

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

<sup>1</sup> nouvelle appellation de la constante de vitesse selon la recommandation de l'UICPA (union internationale de chimie pure et appliquée)

## II.2 Mécanismes réactionnels en cinétique homogène

Processus élémentaires.

Intermédiaires réactionnels.

Profil réactionnel.

Molécularité d'un processus élémentaire.

Loi de VAN'T HOFF

Approximation de l'état quasi-stationnaire.

Mécanismes en séquence ouverte (par stades).

Étape cinétiquement déterminante.

Mécanismes en séquence fermée (en chaîne).

On rappelle brièvement la définition de la vitesse volumique de réaction vue en deuxième année du baccalauréat et on l'exprime en fonction des vitesses de formation et de disparition d'un constituant.

On commence par rappeler les résultats de l'étude qualitative des facteurs cinétiques (concentration, température, catalyseur) faite en deuxième année du baccalauréat, ensuite on approfondit l'étude quantitativement pour les facteurs température et concentration.

On souligne que l'ordre est une notion expérimentale.

À l'occasion de travaux pratiques, on montre l'intérêt des méthodes différentielle et intégrale pour la détermination de l'ordre.

Les travaux pratiques donnent l'occasion de rencontrer des situations de dégénérescence de l'ordre et de rechercher dans quelle mesure des résultats expérimentaux sont compatibles avec l'hypothèse d'un ordre donné.

On rappelle la notion de temps de demi-réaction et on complète l'étude en examinant d'autres cas (exemple : deux réactifs mélangés en proportions stoechiométriques).

On interprète qualitativement les phénomènes en termes de chocs efficaces.

On signale l'influence de la concentration sur la fréquence des chocs et celle de la température sur la proportion de chocs efficaces.

On utilise les ressources informatiques pour introduire l'approximation de l'état quasi stationnaire lors de l'étude de deux réactions successives.

On traite les exemples  $SN_1$ ,  $SN_2$ ,  $E_1$  et  $E_2$ .

L'étude des mécanismes s'appuie sur les lois de vitesses expérimentales

La définition quantitative de la longueur de chaîne est hors programme.

### III Structure de la matière

Il s'agit de fournir aux élèves un bref aperçu sur l'interprétation de la structure de la matière à partir des résultats de la mécanique quantique. Ce qui conduit naturellement à l'évolution des propriétés des éléments chimiques dans la classification périodique.

On pourra signaler que MENDELEIEV avait établi une première classification périodique en se basant sur les analogies des propriétés chimiques des corps simples.

Les programmes des classes antérieures contiennent un certain nombre de notions sur la structure de la matière.

Dans les programmes de chimie des classes préparatoires la structure de la matière est traitée avec une approche différente. Sauf mention contraire, on reprendra complètement ces notions.

## Programme

## Commentaires

### III.1 Structure électronique de l'atome

#### III.1.1 Quantification de l'énergie dans l'atome d'hydrogène

Spectres d'émission et d'absorption de l'atome d'hydrogène : constante de RHYDBERG.

Niveaux d'énergie électroniques :  $E_n = -\frac{13,6}{n^2}$  (eV).

Les structures de l'atome et du noyau vues dans les classes antérieures sont rappelées sommairement.

L'expérience permettra de relier, dans le cas de l'atome d'hydrogène, l'énergie au nombre quantique n.

On donnera l'expression de l'énergie dans le cas des hydrogénoïdes.

#### III.1.2 Structure électronique de l'atome : quelques notions quantiques.

Existence de niveaux d'énergie quantifiés dans l'atome, dégénérescence de ces niveaux.

Probabilité de présence d'un électron dans une région de l'espace.

Orbitale atomique.

L'équation de SCHRÖDINGER est hors programme.

On se contentera de la représentation des orbitales atomiques s, p et d sans chercher à expliciter les expressions mathématiques des fonctions d'onde.

Ces nombres permettront une classification de certains états d'un électron.

Les nombres quantiques : n, l,  $m_l$  et  $m_s$ .

Principe de PAULI.

Configuration électronique d'un atome à l'état fondamental : règles de remplissage des cases quantiques (HUND et KLECHKOWSKY).

Électrons de coeur, électrons de valence.

Atomes polyélectroniques, règles de SLATER : énergie et rayon.

On illustrera le calcul des énergies des atomes ou des ions par des exemples.

### III.2 Classification périodique

Notion d'élément chimique.

Lecture de la classification périodique : familles chimiques, structure en blocs.

On présentera la classification périodique en 18 colonnes recommandée par l'UICPA .

Évolution de quelques propriétés atomiques : énergie d'ionisation, affinité électronique, électronégativité (au sens de MULLIKEN), rayons atomiques, rayons de VAN DER WAALS, polarisabilité, acido-basicité et rédox.

On dégagera le lien entre ces propriétés et les électrons de valence. On signalera l'existence d'autres échelles d'électronégativité : PAULING et ALRED-ROCHOW.

### III.3 Structure électronique des molécules

#### III.3.1 Liaison covalente localisée

Liaison covalente localisée.  
Règle de l'octet.

Cette rubrique s'appuiera sur l'utilisation d'un logiciel ou d'une banque de données sur les éléments chimiques.

Formules de LEWIS de molécules et d'ions polyatomiques simples.

Prévision de la géométrie de quelques ions et molécules simples par la méthode de répulsion des paires électroniques de la couche de valence (méthode VSEPR ou règles de GILLESPIE).

Toute théorie de la liaison covalente est hors programme. Des exemples, comme celui des radicaux libres, seront utilisés pour illustrer les limites de la règle de l'octet.

Les structures étudiées font intervenir les 18 premiers éléments chimiques, en plus du brome et de l'iode.

On se limitera aux formules  $AX_nE_m$  avec  $n + m \leq 4$  et aux formules  $AX_5$  et  $AX_6$ .

On traitera des exemples de molécules organiques.

#### III.3.2 Liaison covalente délocalisée

Conjugaison, énergie de résonance, mésomérie.

On donnera l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu et on soulignera les conséquences sur les propriétés physiques.

### III.4 Existence d'interactions de faible énergie

Interactions de VAN DER WAALS .

Liaison hydrogène.

On fournit un ordre de grandeur des énergies mises en jeu et on souligne les conséquences sur les propriétés physiques.

On signale que la liaison hydrogène peut être aussi intramoléculaire.

## IV Chimie organique

L'étude de cette partie vise l'initiation à la synthèse organique. La stéréoisomérie de configuration et l'analyse conformationnelle feront l'objet de TP-cours.

Les constatations expérimentales sont interprétées à l'aide de modèles (mécanismes limites par exemple).

La nomenclature des composés étudiés est donnée.

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

### IV.1 Stéréochimie des molécules organiques

Formule brute.

Formules planes développées, semi-développées.

Représentation topologique en perspective cavalière et de NEWMAN.

Isomérisie de constitution (isomérisie de chaîne, isomérisie de position, isomérisie de fonction).

Les notions de formule brute, formule développée, de chaînes linéaires ramifiées, cycliques, saturées et non saturées sont vues en première année du baccalauréat. Elles seront rappelées brièvement.

Les représentations en perspective de CRAM sont vues dans les classes antérieures.

La représentation de FISCHER est hors programme.

Les règles élémentaires de nomenclature seront données au fur et à mesure du déroulement du cours de chimie organique .

La nomenclature érythro-thréo n'est pas utilisée.

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

On illustrera, à l'aide d'un exemple, les méthodes de séparation des énantiomères.

Les stéréoisomérisie de conformation et de configuration feront l'objet de TP-cours.

### IV.2 Réactivité de la liaison simple carbone-halogène

Définitions : nucléophile, effets inductifs.

Réactions de substitution nucléophile : mécanismes limites  $SN_1$  et  $SN_2$ .

Réactions d'élimination : mécanismes limites  $E_1$  et  $E_2$ .

Les groupements fonctionnels des amines, dérivés halogénés, alcools, aldéhydes et acides carboxyliques sont des pré-requis des élèves.

Les dérivés fluorés des alcanes ne sont pas au programme.

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 règle de ZAITSEV n'est pas justifiée

### IV.3 Réactivité de la liaison simple carbone-oxygène

Obtention d'éthers-oxydes : synthèse de WILLIAMSON (mécanisme).

Passage de ROH à RX :

- par HX (mécanisme) ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ );
- par  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$  et  $\text{SOCl}_2$ .

Les mécanismes des réactions mettant en jeu  $\text{PX}_3$  et  $\text{SOCl}_2$  ne sont pas au programme.

Déshydratation inter et intramoléculaire en milieu acide (mécanismes).

On présente uniquement le mécanisme de déshydratation intramoléculaire des alcools tertiaires ( $E_1$ ). On signale que, dans certaines conditions, il peut apparaître une déshydratation intermoléculaire.

## V Thermodynamique des systèmes chimiques

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 les grandeurs standard de réaction pour une température quelconque.

### Programme

### Commentaires

#### V.1 Grandeurs de réaction

Description d'un système fermé en réaction chimique :

- Notion de phase,
- Paramètres physiques intensifs (T et P) d'une phase homogène,
- Grandeurs intensives de composition d'une phase : concentrations molaires, fractions molaires, pressions partielles pour un mélange idéal de gaz parfaits,
- Écriture conventionnelle de l'équation bilan d'une réaction chimique.

Modèles de transformation isobare, isotherme ou adiabatique.

Chaleur reçue lors d'une évolution isobare.

Les coefficients stoechiométriques sont considérés algébriques.

Ces modèles de transformations sont simplement cités pour mieux expliciter le lien avec le cours de physique. Le programme se limite à l'étude des transformations isobares et privilégie l'enthalpie par rapport à l'énergie interne.

La mesure d'une enthalpie standard de réaction fait l'objet d'un TP.

Grandeurs standard de réaction :

- État standard et grandeurs molaires standard d'un constituant pur,
- Grandeurs standard  $\Delta_r H^\circ(T)$ ,  $\Delta_r S^\circ(T)$ ,  $\Delta_r C_p^\circ(T)$  de réaction chimique,
- Signe de  $\Delta_r H^\circ(T)$  : définition d'une réaction endothermique ou exothermique,
- Signe de  $\Delta_r S^\circ(T)$  et production du désordre par la réaction.

Effets thermiques en réacteur isobare :

- Chaleur reçue  $Q$  en réacteur isobare isotherme : relation  $\Delta H = Q = \xi \Delta_r H^\circ(T)$

- Variation de température en réacteur adiabatique isobare : bilan enthalpique et échauffement du mélange, température de fin de réaction.

États standard de référence d'un élément chimique.

Grandeurs standard de formation d'un corps.

Loi de HESS, expression de  $\Delta_r H^\circ(T)$  en fonction des enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^\circ(T)$  des constituants à une température donnée.

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

Discontinuité de  $\Delta_r H^\circ(T)$ ,  $\Delta_r S^\circ(T)$  et  $\Delta_r C_p^\circ(T)$  lors d'un changement d'état d'un constituant.

Utilisation des tables thermodynamiques pour les calculs des grandeurs de réaction à 298K.

## V.2 Potentiel chimique

Enthalpie libre.

Critère d'évolution d'un système.

Expressions différentielles de  $G(T, P, n_i)$ .

Définition du potentiel chimique  $\mu_i$ .

Expression de  $G$  en fonction des potentiels chimiques des constituants du système.

Relation de GIBBS-DUHEM

Expression du potentiel chimique dans chacun des cas :

- gaz parfait pur ou dans un mélange,
- corps dans un mélange idéal de liquides,
- corps solide ou liquide non miscible,
- soluté dans une solution idéale,
- solvant.

Définition du potentiel chimique standard  $\mu_i^\circ$  à une température  $T$ .

Expression de  $\mu_i^\circ$  en fonction de l'enthalpie molaire et l'entropie molaire standard.

Expression de  $\Delta_r G^\circ$  en fonction des potentiels chimiques standard.

Relation de GIBBS-HELMOLTZ

On traite sur un exemple une transformation isobare rapide et on calcule la température maximale théorique (température de flamme).

$G$  est définie comme une grandeur énergétique du système  $G = H - TS$ .

$\mu_i$  est défini à partir de  $G$ .

L'expression de  $\mu_i$  peut être établie pour un gaz parfait pur et admise pour les autres cas.

On justifiera la faible influence de la pression sur le potentiel chimique des corps en phase condensée en faisant appel à des ordres de grandeur des volumes molaires.

À ce stade, on définira l'état standard d'un soluté.

Les mélanges non idéaux, les coefficients d'activité, les lois de RAULT et de HENRY sont hors programme.

### V.3 Équilibres chimiques en systèmes fermés

Condition d'équilibre chimique à température T et pression P fixées. Constante d'équilibre chimique, loi d'action des masses (relation de GULDBERG et WAAGE) :

$$K^\circ(T) = Q_{\text{equi}}(\xi = \xi_{\text{equi}}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

Relation de VAN'T HOFF.

Composition du système à l'équilibre chimique.

On précise que la constante d'équilibre est une caractéristique de la réaction qui ne dépend que de la température et de l'écriture conventionnelle de l'équation de la réaction. Elle peut être calculée à partir des données des tables thermodynamiques ou déterminée expérimentalement à partir du quotient de la réaction à l'équilibre chimique et à la température considérée.

Retour sur des exemples d'équilibres en solution aqueuse.

On calculera l'avancement de réaction à l'équilibre chimique.

Les lois de déplacement des équilibres seront traitées en deuxième année.



## Chapitre 4

# *Programme de chimie de la voie PCSI-PSI*

## *Approche expérimentale*

L'objectif de l'approche expérimentale est de permettre aux élèves d'acquérir des savoirs et des savoir-faire expérimentaux. Une liaison avec les connaissances théoriques sous-jacentes du travail expérimental est toujours utile afin de tester la validité du modèle adopté ou de la loi étudiée. L'utilisation de l'outil informatique est susceptible d'alléger considérablement cette tâche par les diverses possibilités qu'elle offre comme la simulation ou l'acquisition des données.

Si l'intérêt du compte-rendu est évident, en revanche il faut veiller à ce qu'il ne prenne pas une importance considérable, en temps, par rapport au travail expérimental proprement dit.

Dans le laboratoire de chimie on insistera sur le respect des règles générales de sécurité. Chaque fois qu'un produit chimique est utilisé, son pictogramme est précisé et sa signification est clairement indiquée, ainsi que les phrases de risques **R** et les phrases de sécurités **S**.

L'approche expérimentale comprendra les TP et les TP-cours.

### I TP-cours

Les contenus des TP-cours constituent un ensemble de connaissances et de compétences exigibles.

Le principe d'un TP-cours est assez différent de celui d'un TP habituel. Son objectif est de permettre aux élèves de construire, de manière active, des savoirs ou des savoir-faire théoriques ou expérimentaux selon un plan préétabli par l'enseignant. En effet les élèves manipulent et proposent des exploitations. Le professeur se charge alors de réaliser les conclusions. En ce sens, un TP-cours est guidé par le professeur comme pour un cours magistral habituel. Les instructions doivent être fournies aux élèves progressivement au cours du déroulement de la séance. Il est donc déconseillé de fournir aux élèves un mode opératoire similaire à celui des séances des travaux pratiques.

Un TP-cours exige de l'enseignant une certaine vigilance pour assurer une bonne gestion du temps et une synchronisation suffisante du travail des binômes.

On peut résumer les étapes du travail lors d'un TP-cours comme suit :

1. L'enseignant fixe un objectif, comme par exemple étudier un phénomène, modéliser une situation physique, ou découvrir une loi.
2. L'enseignant fournit les instructions nécessaires pour guider le travail expérimental et respecter les consignes de sécurité.
3. Réalisation des mesures ou observations par les élèves et expression des premières exploitations.
4. Discussions des résultats dans leur ensemble et formulation des premières conclusions.

5. Réalisation d'éventuelles mesures supplémentaires ou d'observations pour compléter le travail
6. Cette étape ressemble beaucoup aux activités ordinaires du professeur dans un cours magistral : explications, démonstrations, exemples d'applications, exercices simples et conclusions.

Ce processus peut être répété jusqu'à atteindre l'ensemble des objectifs de la séance.

Les élèves de la filière PCSI, ont vu certaines pratiques expérimentales dans l'enseignement secondaire qualifiant, en particulier :

- L'utilisation de la balance et de la verrerie pour la préparation d'une solution aqueuse,
- Exemples de dosages pH-métriques (dosage des produits de la vie courante),
- Exemples de dosages conductimétriques,
- Exemples de dosages d'oxydoréduction.

Les TP et TP-cours vont renforcer et compléter ces acquis.

## Programme

## Commentaires

### I.1 Dosage acide fort /base forte par pH-métrie (1 séance)

Notion de dosage : réaction quasi-totale.

Le principe de fonctionnement d'une électrode de verre est hors programme.

Tracé de la courbe de dosage.

On montre le principe d'étalonnage d'un pH-mètre.

On exploite la courbe de titrage pour déterminer une grandeur caractéristique de la solution ou à la détermination d'une constante thermodynamique.

### I.2 Dosage acide fort /base forte par conductimétrie (1 séance)

Principes de base.

Détermination de la constante de la cellule du conductimètre.

Conductivité d'une solution.

On peut tracer la conductance de la solution en fonction du volume de la solution titrante ajoutée.

On notera que le virage d'un indicateur coloré a lieu au point de changement de pente de la courbe.

On exploite la courbe de titrage pour déterminer une grandeur caractéristique de la solution ou à la détermination d'une constante thermodynamique.

### I.3 Effet tampon (1 séance)

Définition de la solution tampon et du pouvoir tampon.

Préparation de solution tampon.

On indique les différentes méthodes de préparation d'une solution tampon.

On définira la zone de HENDERSON.

Ces effets sont illustrés expérimentalement.

Effet de la dilution sur une solution tampon.

Effet de l'ajout d'un acide ou d'une base sur la solution tampon.

L'outil informatique peut être utilisé dans l'exploitation des résultats expérimentaux.

On donnera des exemples montrant l'intérêt de l'effet tampon.

#### I.4 Dosage rédox par potentiométrie (1 séance)

Principe de base : Potentiométrie à intensité nulle.  
L'électrode de référence, l'électrode de travail.  
Dosage potentiométrique.

On indique sur un schéma le principe de la pile utilisée .

On exploite l'équivalence pour déterminer une concentration, un potentiel standard ou un produit de solubilité.

#### I.5 Méthodes physiques de suivi d'une cinétique chimique (2 séances)

Suivi par spectrophotométrie.

On utilise la loi de BEER-LAMBERT en spectrophotométrie.

Suivi par conductimétrie.

On montre l'intérêt d'étalonner la cellule d'un conductimètre.

Suivi par polarimétrie.

On utilise la loi de BIOT en polarimétrie.

On peut utiliser des appareils de mesure interfacés avec un micro-ordinateur.

#### I.6 Stéréochimie des molécules organiques (3 séances)

Représentation de la structure spatiale d'une molécule.

Le but est d'utiliser les modèles moléculaires en vue de représenter les molécules organiques dans l'espace.

Représentation de CRAM, projection de NEWMAN, représentation en perspective.

Stéréoisométrie de conformation.

Stéréoisométrie de conformation de chaînes fermées à liaisons simples.

Le cyclohexane (conformation chaise, inversion de conformation (interconversion chaise-chaise, conformation bateau).

Le cyclohexane monosubstitué et polysubstitué.

Stabilité comparée des conformères.

Stéréoisométrie de configuration.

Classement des substituants : règle de KAHN INGOLD et PRELOG.

Énantiomères.

Chiralité.

Exemple du carbone asymétrique (configuration R et S).

Relation d'énantiométrie (définition, propriété des énantiomères).

Stéréoisométrie de configuration.

Diastéréoisométrie.

Diastéréoisométrie due à une liaison  $C = C$  (configuration Z et E).

Diastéréoisométrie dans des composés possédant plusieurs atomes de carbone Asymétriques :

- Deux atomes de  $C^*$  différemment substitués,
- Deux atomes de  $C^*$  identiquement substitués.

## II Travaux pratiques

Les thèmes, méthodes et montages mentionnés ici ne sont pas exigibles. Leur contenu et leur organisation relèvent de l'initiative pédagogique du professeur.

N.O.	Titre	Nombre de séances
1	Initiation aux TP de Chimie. Règles de sécurité au laboratoire de Chimie.	1
2	Préparation des solutions en Chimie ; Dilution d'une solution concentrée ; Mise en solution d'un solide ; Présentation d'un résultat numérique : chiffres significatifs, erreurs et incertitudes.	1
3	Étude cinétique d'une réaction chimique par spectrophotométrie.	1
4	Détermination de l'ordre d'une réaction chimique ; effet de la température, énergie d'activation.	1
5	Étude cinétique de l'hydratation du saccharose par polarimétrie.	1
6	Détermination de l'ordre partiel par rapport à un réactif.	1
7	Extraction et caractérisation d'une huile essentielle.	1
8	Déshydratation du cyclohexanol.	1
9	Détermination calorimétrique d'une enthalpie de réaction.	1
10	Complexométrie (détermination de la dureté d'une eau ou pouvoir complexant).	1
11	Dosage pH-métrique et conductimétrique acide faible / base forte (degré d'acidité d'un vinaigre, vitamine C, ...).	1
12	Dosage pH-métrique et conductimétrique d'un polyacide par une base forte ( $H_3PO_4$ d'un soda, jus d'orange, jus de citron ...).	1
13	Étude d'une réaction de précipitation ( $BaSO_4$ , $AgCl$ , $PbSO_4$ , ...).	1
14	Dosage potentiométrique.	1
15	Dosage iodométrique de l'eau de Javel.	1
16	Extraction liquide-liquide par lavage et décantation ; Caractérisation des groupes fonctionnels ; Chromatographie sur couche mince et sur colonne.	2
17	Préparation d'un éther.	1
18	Oxydation d'un alcool.	1
19	Synthèse d'un dérivé halogéné.	1

Fin

## III Simulations

Orbitales atomiques.
Exploitation d'une banque de données sur les éléments chimiques.
Cinétique chimique et mécanisme réactionnel.

## Chapitre 5

# *Programme de chimie de la voie BCPST*

## *Approche théorique*

La révision des programmes de chimie des classes préparatoires s'inscrit dans le cadre de la réforme générale du système éducatif marocain entamée depuis quelques années. Le premier souci est de tenir compte des changements opérés dans les programmes de chimie des classes antérieures afin d'assurer une continuité harmonieuse dans l'acte de formation des élèves. D'un autre côté la vision des écoles d'ingénieurs, quant aux profils des élèves qu'elles souhaitent recevoir à la sortie des CPGE, est prise en considération. Ce nouveau programme de chimie a également l'ambition de rendre la chimie plus attrayante auprès des élèves par une plus grande ouverture sur le monde de l'industrie chimique.

L'objectif principal est d'amener les étudiants à acquérir des connaissances de base en chimie et des savoir-faire théoriques et expérimentaux, leur permettant de continuer leurs formations ultérieures dans les meilleures conditions, et aborder ainsi avec sérénité leurs futures activités scientifiques ou professionnelles.

Dans l'immédiat, la formation reçue permettra aux élèves d'être mieux armés pour affronter, avec confiance, les différents concours qui leurs seront destinés. Les passerelles jetées entre les classes préparatoires et l'université permettront à certains élèves d'intégrer l'enseignement universitaire.

L'accent sera mis sur la démarche scientifique. L'approche expérimentale est censée développer chez l'élève des qualités inhérentes à toute science expérimentale, comme l'observation, la rigueur, la créativité, l'esprit d'initiative, et le sens critique. D'ailleurs une des principales nouveautés apportées par ce nouveau programme de chimie est l'instauration des TP-cours, en plus des TP habituels. Cette mesure vise à renforcer le côté expérimental chez l'élève, et le familiariser, le plus possible, avec les méthodes et le matériel utilisés en chimie.

Dans les cours, on tâchera à montrer que la chimie est une science vivante en multipliant les exemples tirés des différentes productions industrielles de la chimie ou des transformations chimiques qui se déroulent dans la nature. La mise en équation et la résolution mathématique des situations ne doivent pas prendre le dessus sur la compréhension des phénomènes chimiques. Un autre point fort de la chimie est qu'elle participe au développement d'autres disciplines scientifiques, comme la physique et la biologie. On pourra utiliser l'outil informatique à chaque fois que celui-ci est susceptible d'apporter un gain de temps ou une meilleure illustration des enseignements. C'est ainsi qu'on pourra faire appel, selon les circonstances, à des logiciels de calcul formel et de représentation graphique, ou à des banques de données.

Le programme de chimie de la filière BCPST comprend quatre parties : la chimie des solutions aqueuses, la cinétique des systèmes chimiques, la structure de la matière et la chimie organique.

Ces enseignements sont organisés en deux approches complémentaires : approche théorique et approche expérimentale selon une progression définie qu'il s'agit de respecter dans son ensemble. Toutefois, au sein de chaque partie, la liberté pédagogique du professeur est totale en ce qui concerne le choix de l'enchaînement des enseignements qu'il juge opportun.

La progression adoptée est la suivante :

- I Chimie des solutions aqueuses,
- II Cinétique des systèmes chimiques,
- III Structure de la matière,
- IV Chimie organique.

Le programme a opté pour une progression des enseignements qui assure une transition plutôt douce entre l'enseignement antérieur et les classes préparatoires. Un tel choix est dicté par une volonté de faciliter l'insertion des élèves dans leur nouvel environnement d'apprentissage.

Au début de l'année, les exercices et problèmes directement issus des épreuves de concours, peuvent éventuellement nécessiter des adaptations avant de les présenter aux élèves.

Les commentaires inclus dans le programme, précisent les limites de ce dernier, et visent à prévenir toute dérive inflationniste.

## I Chimie des solutions aqueuses

Le but est de doter les élèves de bases théoriques et expérimentaux nécessaires pour la compréhension des réactions chimiques en solutions aqueuses.

L'approche expérimentale est en relation étroite avec cette partie, surtout dans la partie TP.

### Programme

### Commentaires

#### I.1 Eau liquide-eau solvant

La molécule d'eau, l'eau liquide.

L'eau solvant :

- Mise en solution de composés ioniques (ionisation, dispersion et hydratation),
- L'hydrolyse.

Électrolytes.

Conductivité d'une solution.

Conductivité de l'eau pure (autoprotolyse de l'eau).

On rappellera sommairement les acquis antérieurs des élèves autour du caractère polaire de la molécule d'eau et du phénomène de solvatation des ions.

Insister sur le cas du proton, dans les classes antérieures, il est souvent noté  $H_{aq}^+$ . On présentera la formule  $H_3O^+$  recommandée par l'UICPA <sup>1</sup>.

On donnera, sans démonstration, la relation de KOHLRAUSCH.

On signalera l'existence de liaisons hydrogène dans l'eau liquide.

On donnera la valeur particulièrement élevée de la permittivité relative  $\epsilon_r$  de l'eau liquide.

<sup>1</sup> union internationale de chimie pure et appliquée

#### I.2 Réactions acido-basiques

##### I.2.1 Généralités sur les équilibres Chimiques

Écriture d'une réaction chimique.

Activité d'un constituant.  
Quotient de réaction  $Q$ .  
Constante d'équilibre  $K^\circ(T)$ .  
Avancement de réaction.  
Évolution et équilibre d'un système physico-chimique.

### I.2.2 Équilibres acido-basiques

Couple acide-base de BRONSTED.

Couples acido-basiques de l'eau.  
Réaction acido-basique : échange protonique entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.  
Constante d'acidité d'un couple en solution aqueuse,  $pK_a$ .  
Prévision du caractère total de la réaction par évaluation de  $\Delta pK_a$ . Règle du  $\gamma$ .

Domaine de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH. Courbes représentant les concentrations de l'acide et de la base conjuguée en fonction du  $pH$ .

Calcul de pH des solutions suivantes :

- solution d'un monoacide fort,
- solution d'une monobase forte,
- solution d'un monoacide faible,
- solution d'une monobase faible.

### I.2.3 Courbes de titrage acido-basiques

Titrage d'un acide fort par une base forte et titrage d'un acide faible par une base forte.

## I.3 Réactions de complexation

Couple donneur-accepteur de ligand.

Constante d'équilibre de la réaction de dissociation :



On donnera l'expression de l'activité d'un constituant.  
On rappellera brièvement l'expression du quotient de réaction en fonction des concentrations des espèces dissoutes. On généralisera la notion de quotient de réaction.  
Le critère d'évolution : le système évolue vers un état qui correspond à  $Q(\xi = \xi_{eq}) = K^\circ(T)$ .

On rappellera brièvement les notions suivantes, rencontrées dans les niveaux antérieurs : réaction chimique, équilibre chimique, définition d'acide et base selon BRONSTED, échelle du pH.

Caractère ampholyte de l'eau.

On traitera des exemples concrets permettant aux élèves d'acquérir un peu de culture chimique.

Acide fort, échelle de force d'acidité des acides dit faibles pour la même concentration.

Dans certains cas, que l'on précisera à l'aide de quelques exemples, l'écart de  $pK_a$  peut renseigner sur le caractère quantitatif de la réaction.

On donnera des exemples de polyacides.

On se limitera aux espèces solubles.

Le calcul du pH n'est pas un but en soi. On attachera une importance particulière à la démarche. On pourra utiliser la méthode de la réaction prépondérante.

Les propriétés acido-basiques des acides -aminés seront traitées dans le cours de chimie organique de la deuxième année.

Concernant le titrage des polyacides, on se limitera à une simple lecture des graphes  $pH = f(\text{volume de la solution titrante})$ .

La notion d'indicateur coloré sera présentée très brièvement (utilité - choix).

L'étude de l'effet tampon sera détaillée en TP-cours.

On introduira la nomenclature des complexes au fur et à mesure des besoins.

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

Constante de formation globale.

## I.4 Réactions de précipitation

Formation de précipités, solubilité, produit de solubilité.

Domaine d'existence d'un précipité.

Facteurs influençant la solubilité.

## I.5 Réactions d'oxydo-réduction

### I.5.1 Équilibres d'oxydo-réduction

Couple redox Ox/Red.

Couples redox de l'eau.

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

### I.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. Autres électrodes de références.

Potentiels standard.

Formule de NERNST.

### I.5.3 Prévision d'une réaction d'oxydo-réduction

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

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

Sur des exemples on traitera la compétition entre deux ligands ou entre deux centres métalliques.

Les facteurs de stabilité d'un complexe seront traités en deuxième année.

On donnera des exemples de sels totalement solubles (solubilité très élevée, avec ordre de grandeur) et des sels peu solubles.

On définira la frontière d'existence d'une espèce solide comme la limite d'apparition du solide.

On évoquera l'influence de la température, du pH, de l'ion commun, de la formation d'un complexe soluble et de la formation d'un autre précipité.

Le cas d'un hydroxyde métallique amphotère sera traité en exercice.

On rappellera brièvement les notions suivantes, vues dans les classes antérieures : réaction d'oxydoréduction, oxydant, réducteur et couple redox.

On introduira la notion de nombre d'oxydation : *n.o.*

On précisera dans chacun des couples de l'eau l'élément subissant la variation du nombre d'oxydation.

Les piles électrochimiques sont aux programmes des classes antérieures, toutefois, on reprendra complètement leur étude.

On utilisera l'exemple de la pile DANIEL pour expliquer le principe de fonctionnement.

La formule de NERNST est admise. On tâchera de l'écrire dans différents cas de couples redox.

On exploitera l'unicité du potentiel de la solution.

## II Cinétique des systèmes chimiques

L'influence du facteur temps sur l'évolution d'une réaction chimique a déjà été abordée en deuxième année du baccalauréat.

Le principal objectif de cette partie est de généraliser la notion de vitesse de réaction et d'étudier les facteurs influençant cette vitesse.

Sur le plan microscopique, cette partie a pour but l'étude de quelques mécanismes réactionnels.

Enfin, l'étude de la catalyse enzymatique permettra d'expliquer le rôle des enzymes dans le déroulement des processus biologiques.

### Programme

### Commentaires

#### II.1 Notions générales, facteurs cinétiques

Vitesses en cinétique chimique :

- Vitesses de disparition ou de formation d'un constituant dans le cas d'un réacteur fermé de composition uniforme,

- Vitesse volumique de réaction :  $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ .

Facteurs cinétiques.

Définition d'un ordre

Réaction avec ordre et coefficient de vitesse. <sup>1</sup>

Réaction sans ordre.

Loi expérimentale d'ARRHENIUS, énergie d'activation.

<sup>1</sup> nouvelle appellation de la constante de vitesse selon la recommandation de l'UICPA

Lois de vitesse pour les réactions chimiques présentant un ordre un ou deux.

Dégénérescence de l'ordre.

On souligne que la définition et la mesure de ces vitesses sont indépendantes de l'écriture de l'équation bilan de la réaction.

On rappelle brièvement la définition de la vitesse volumique de réaction vue en deuxième année du baccalauréat et on l'exprime en fonction des vitesses de formation et de disparition d'un constituant.

On commence par rappeler les résultats de l'étude qualitative des facteurs cinétiques (concentration, température, catalyseur) faite en deuxième année du baccalauréat, ensuite on approfondit l'étude quantitativement pour les facteurs température et concentration.

On souligne que l'ordre est une notion expérimentale.

À l'occasion de travaux pratiques, on montre l'intérêt des méthodes différentielle et intégrale pour la détermination de l'ordre.

Les travaux pratiques donnent l'occasion de rencontrer des situations de dégénérescence de l'ordre et de rechercher dans quelle mesure des résultats expérimentaux sont compatibles avec l'hypothèse d'un ordre donné.

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

On rappelle la notion de temps de demi-réaction et on complète l'étude en examinant d'autres cas (exemple : deux réactifs mélangés en proportions stoechiométriques).

## II.2 Mécanismes réactionnels en cinétique homogène

Processus élémentaires.

On interprète qualitativement les phénomènes en termes de chocs efficaces.

On signale l'influence de la concentration sur la fréquence des chocs et celle de la température sur la proportion de chocs efficaces.

Intermédiaires réactionnels.

Profil réactionnel.

Molécularité d'un processus élémentaire.

Loi de VAN'T HOFF

Approximation de l'état quasi-stationnaire.

On utilise les ressources informatiques pour introduire l'approximation de l'état quasi stationnaire lors de l'étude de deux réactions successives.

On traite les exemples  $SN_1$ ,  $SN_2$ ,  $E_1$  et  $E_2$ .

Mécanismes en séquence ouverte (par stades).

Étape cinétiquement déterminante.

L'étude des mécanismes s'appuie sur les lois de vitesses expérimentales

Mécanismes en séquence fermée (en chaîne).

La définition quantitative de la longueur de chaîne est hors programme.

## II.3 Catalyse

Catalyse homogène.

On fera le lien avec ce qui a été vu au secondaire : Influence d'un catalyseur sur la vitesse de la réaction d'esterification.

On donnera un exemple de catalyse acido-basique, un exemple de catalyse redox et un exemple d'autocatalyse.

On détaillera le modèle de MICHAELIS.

Catalyse enzymatique.

## III Structure de la matière

Il s'agit de fournir aux élèves un bref aperçu sur l'interprétation de la structure de la matière à partir des résultats de la mécanique quantique. Ce qui conduit naturellement à l'évolution des propriétés des éléments chimiques dans la classification périodique. On pourra signaler que MENDELEIEV avait établi une première classification périodique en se basant sur les analogies des propriétés chimiques des corps simples.

Les programmes des classes antérieures contiennent un certain nombre de notions sur la structure de la matière. Dans les programmes de chimie des classes préparatoires la structure de la matière est traitée avec une approche différente.

Sauf mention contraire, on reprendra complètement ces notions.

## Programme

## Commentaires

### III.1 Structure électronique de l'atome

#### III.1.1 Quantification de l'énergie dans l'atome d'hydrogène

Spectres d'émission et d'absorption de l'atome d'hydrogène : constante de RHYDBERG.

Niveaux d'énergie électroniques :  $E_n = -\frac{13,6}{n^2}$  (eV).

Les structures de l'atome et du noyau vues dans les classes antérieures sont rappelées sommairement.

L'expérience permettra de relier, dans le cas de l'atome d'hydrogène, l'énergie au nombre quantique n.

On donnera l'expression de l'énergie dans le cas des hydrogénoïdes.

#### III.1.2 Structure électronique de l'atome : quelques notions quantiques.

Existence de niveaux d'énergie quantifiés dans l'atome, dégénérescence de ces niveaux.

Probabilité de présence d'un électron dans une région de l'espace.

Orbitale atomique.

L'équation de SCHRÖDINGER est hors programme.

On se contentera de la représentation des orbitales atomiques s, p et d sans chercher à expliciter les expressions mathématiques des fonctions d'onde.

Ces nombres permettront une classification de certains états d'un électron.

Les nombres quantiques : n, l,  $m_l$  et  $m_s$ .

Principe de PAULI.

Configuration électronique d'un atome à l'état fondamental : règles de remplissage des cases quantiques (HUND et KLECHKOWSKY).

Électrons de coeur, électrons de valence.

Atomes polyélectroniques, règles de SLATER : énergie et rayon.

On illustrera le calcul des énergies des atomes ou des ions par des exemples.

### III.2 Classification périodique

Notion d'élément chimique.

Lecture de la classification périodique : familles chimiques, structure en blocs.

Évolution de quelques propriétés atomiques : énergie d'ionisation, affinité électronique, polarisabilité et électronégativité au sens de MULLIKEN).

On présentera la classification périodique en 18 colonnes recommandée par l'UICPA .

On dégagera le lien entre ces propriétés et les électrons de valence.

On signalera l'existence d'autres échelles d'électronégativité : PAULING et ALRED-ROCHOW.

Cette rubrique s'appuiera sur l'utilisation d'un logiciel ou d'une banque de données sur les éléments chimiques.

### III.3 Structure électronique des molécules

#### III.3.1 Liaison covalente localisée

Liaison covalente localisée.

Règle de l'octet.

Toute théorie de la liaison covalente est hors programme. Des exemples, comme celui des radicaux libres, seront utilisés pour illustrer les limites de la règle de l'octet.

Formules de LEWIS de molécules et d'ions polyatomiques simples.

Prévision de la géométrie de quelques ions et molécules simples par la méthode de répulsion des paires électroniques de la couche de valence (méthode VSEPR ou règles de GILLESPIE).

### III.3.2 Liaison covalente délocalisée

Conjugaison, énergie de résonance, mésomérie.

### III.4 Interaction de faible énergie

Liaison hydrogène inter et intramoléculaire .

Forces de VAN DER WAALS .

Les structures étudiées font intervenir les 18 premiers éléments chimiques, en plus du brome et de l'iode.

On se limitera aux formules  $AX_nE_m$  avec  $n + m \leq 4$  et aux formules  $AX_5$  et  $AX_6$ .

On traitera des exemples de molécules organiques.

On donnera l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu et on soulignera les conséquences sur les propriétés physiques.

## IV Chimie organique

La chimie organique est un outil indispensable au biologiste. Le but principal de cette partie est de connaître les propriétés chimiques de quelques familles organiques.

Soulignons que l'étude des préparations et des propriétés physiques est hors programme.

Les programmes des classes antérieures contiennent un certain nombre de notions de chimie organique :

- Notion d'isomérie,
- Fonctions organiques,
- Quelques techniques expérimentales de la chimie organique.

L'un des objectifs de cette partie est d'approfondir ces notions.

## Programme

## Commentaires

### IV.1 Formules, nomenclature, isomérie de constitution (ou plane)

Formule brute.

Formules planes (développées, semi-développées et topologique).

Règles élémentaires de nomenclature en chimie organique (squelette carboné saturé, alcanes ramifiés, squelette insaturé, les dérivés monohalogénés des alcanes, les alcools et les amines).

Isomérie de constitution (isomérie de chaîne, isomérie de position, isomérie de fonction)

La stéréoisomérie de configuration et l'analyse conformationnelle feront l'objet de TP-cours.

On utilisera la nomenclature recommandée par l'UICPA.

### IV.2 Alcènes

Additions électrophiles ioniques ( $A_E$ ) : stéréosélectivité de l'halogénéation, régiosélectivité (règle de MARKOVNIKOV) de l'hydrohalogénéation et de l'hydratation.

On définira les effets inductifs et mésomères d'un constituant.

Les additions radicalaires (effet KARASCH) sont hors programme.

Hydrogénation catalytique.

Oxydations douces (ménagées) et obtention de diols.

Oxydations fortes (ozonolyse).

### IV.3 Dérivés monohalogénés des alcanes

Substitutions nucléophiles ( $SN$ ) ( $SN_1$ ,  $SN_2$ ).

Éliminations ( $\beta$ -élimination  $E_2$ ,  $\beta$ -élimination  $E_1$  et compétition entre divers H en  $\beta$ ).

Compétition  $SN - E$ .

### IV.4 Alcools

Activation du groupement alcool.

Comparaison des groupes partants  $OH^-$ ,  $H_2O$ , ion paratoluène-sulfonate.

Application à l'élimination et à la substitution.

Oxydation par les sels de chrome  $VI$  en dérivés carbonyles ou en acides carboxyliques.

### IV.5 Amines

Caractère nucléophile du doublet, basicité.

On présentera la notion de syn et anti.

On étudiera la compétition entre l'addition 1,2 et l'addition 1,4 pour les diènes.

Seule la catalyse hétérogène sera traitée.

Le mécanisme de l'ozonolyse est hors programme.

On étudiera l'influence de la nature de l'halogène et l'influence de la nature du nucléophile.

L'influence de la nature du solvant est hors programme. Dans les deux cas ( $SN$ ,  $E$ ) les aspects stéréochimiques seront discutés.

Le test de LUCAS est hors programme.

On illustrera la formation des éthers par synthèse de WILLIAMSON.

On signalera la toxicité des sels de chrome ( $VI$ ).

L'étude comparative de la basicité des amines est hors programme.

L'action de l'acide nitreux, l'élimination d'HOFMANN sont strictement hors programme.



## Chapitre 6

# *Programme de chimie de la voie BCPST*

## *Approche expérimentale*

L'objectif de l'approche expérimentale est de permettre aux élèves d'acquérir des savoirs et des savoir-faire expérimentaux. Une liaison avec les connaissances théoriques sous-jacentes du travail expérimental est toujours utile afin de tester la validité du modèle adopté ou de la loi étudiée. L'utilisation de l'outil informatique est susceptible d'alléger considérablement cette tâche par les diverses possibilités qu'elle offre comme la simulation ou l'acquisition des données.

Si l'intérêt du compte-rendu est évident, en revanche il faut veiller à ce qu'il ne prenne pas une importance considérable, en temps, par rapport au travail expérimental proprement dit.

Dans le laboratoire de chimie on insistera sur le respect des règles générales de sécurité. Chaque fois qu'un produit chimique est utilisé, son pictogramme est précisé et sa signification est clairement indiquée, ainsi que les phrases de risques **R** et les phrases de sécurités **S**.

L'approche expérimentale comprendra les TP et les TP-cours.

### I TP-cours

Les contenus des TP-cours constituent un ensemble de connaissances et de compétences exigibles.

Le principe d'un TP-cours est assez différent de celui d'un TP habituel. Son objectif est de permettre aux élèves de construire, de manière active, des savoirs ou des savoir-faire théoriques ou expérimentaux selon un plan préétabli par l'enseignant. En effet les élèves manipulent et proposent des exploitations. Le professeur se charge alors de réaliser les conclusions. En ce sens, un TP-cours est guidé par le professeur comme pour un cours magistral habituel. Les instructions doivent être fournies aux élèves progressivement au cours du déroulement de la séance. Il est donc déconseillé de fournir aux élèves un mode opératoire similaire à celui des séances des travaux pratiques.

Un TP-cours exige de l'enseignant une certaine vigilance pour assurer une bonne gestion du temps et une synchronisation suffisante du travail des binômes.

On peut résumer les étapes du travail lors d'un TP-cours comme suit :

1. L'enseignant fixe un objectif, comme par exemple étudier un phénomène, modéliser une situation physique, ou découvrir une loi.
2. L'enseignant fournit les instructions nécessaires pour guider le travail expérimental et respecter les consignes de sécurité.
3. Réalisation des mesures ou observations par les élèves et expression des premières exploitations.
4. Discussions des résultats dans leur ensemble et formulation des premières conclusions.

5. Réalisation d'éventuelles mesures supplémentaires ou d'observations pour compléter le travail
6. Cette étape ressemble beaucoup aux activités ordinaires du professeur dans un cours magistral : explications, démonstrations, exemples d'applications, exercices simples et conclusions.

Ce processus peut être répété jusqu'à atteindre l'ensemble des objectifs de la séance.

Les élèves de la filière BCPST, ont vu certaines pratiques expérimentales dans l'enseignement secondaire qualifiant, en particulier :

- L'utilisation de la balance et de la verrerie pour la préparation d'une solution aqueuse,
- Exemples de dosages pH-métriques (dosage des produits de la vie courante),
- Exemples de dosages conductimétriques,
- Exemples de dosages d'oxydoréduction.

Les TP et TP-cours vont renforcer et compléter ces acquis.

## Programme

## Commentaires

### I.1 Spectrophotométrie (1 séance)

Loi de BEER-LAMBERT.

On donnera l'expression de l'absorbance en fonction de la concentration pour une solution diluée.

On tracera la courbe d'étalonnage d'une substance qu'on exploitera pour la détermination d'une concentration.

### I.2 Stéréochimie des molécules organiques (3 séances)

Représentation de la structure spatiale d'une molécule.

Le but est d'utiliser les modèles moléculaires en vue de représenter les molécules organiques dans l'espace.

Représentations de NEWMAN, CRAM et FISCHER.

Ces séances seront une occasion pour illustrer les notions de conformation et de configuration.

Analyse conformationnelle.

Notion de carbone asymétrique.

Nomenclature L et D.

Diastéréoisomères thréo et érythro.

Diastéréoisomérisation due à une liaison  $C = C$  (configuration

Z et E).

### I.3 Effet tampon (1 séance)

Définition de la solution tampon et du pouvoir tampon.

On indique les différentes méthodes de préparation d'une solution tampon.

Préparation de solution tampon.

On définira la zone de HENDERSON.

Effet de la dilution sur une solution tampon.

Ces effets sont illustrés expérimentalement.

Effet de l'ajout d'un acide ou d'une base sur la solution tampon.

L'outil informatique peut être utilisé dans l'exploitation des résultats expérimentaux.

On donnera des exemples montrant l'intérêt de l'effet tampon.

## II Travaux pratiques

TP N°	Titre du TP	Nombre de séances
1	Initiation aux TP de Chimie. Règles de sécurité au laboratoire de Chimie.	1
2	Préparation des solutions en Chimie ; Dilution d'une solution concentrée ; Mise en solution d'un solide ; Présentation d'un résultat numérique : chiffres significatifs, erreurs et incertitudes.	1
3	Dosage pH-métrique acide fort/base forte.	1
4	Dosage conductimétrique acide fort/base forte.	1
5	Dosage pH-métrique et conductimétrique acide faible/base forte (degré d'acidité d'un vinaigre, vitamine C,...).	1
6	Dosage pH-métrique et conductimétrique d'un polyacide par une base forte (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> d'un soda, jus d'orange, jus de citron ...).	1
7	Complexométrie (détermination de la dureté d'une eau ou pouvoir complexant).	1
8	Étude d'une réaction de précipitation (dosage des ions chlorures).	1
9	Détermination de l'ordre partiel par rapport à un réactif.	1
10	Synthèse et caractérisation d'un ester	1
11	Synthèse et caractérisation de l'aspirine.	1

Fin

## III Simulation

Exploitation d'une banque de données sur les éléments chimiques.



## Chapitre 7

# *Programme de chimie de la voie MPSI*

## *Approche théorique*

La révision des programmes de chimie des classes préparatoires s'inscrit dans le cadre de la réforme générale du système éducatif marocain entamée depuis quelques années. Le premier souci est de tenir compte des changements opérés dans les programmes de chimie des classes antérieures afin d'assurer une continuité harmonieuse dans l'acte de formation des élèves. D'un autre côté la vision des écoles d'ingénieurs, quant aux profils des élèves qu'elles souhaitent recevoir à la sortie des CPGE, est prise en considération. Ce nouveau programme de chimie a également l'ambition de rendre la chimie plus attrayante auprès des élèves par une plus grande ouverture sur le monde de l'industrie chimique.

Le programme de chimie de la filière MPSI tient compte du fait que les élèves de cette filière durant leur formation ont acquis une capacité d'abstraction.

Cependant il faut garder à l'esprit que, cette particularité ne doit pas nuire au caractère concret et pratique de la chimie

L'objectif est d'amener les étudiants à acquérir des connaissances de base en chimie et des savoir-faire théoriques et expérimentaux, leur permettant d'accéder à un niveau de base suffisant pour continuer leurs formations ultérieures dans les meilleures conditions, et aborder ainsi avec sérénité leurs futures activités scientifiques ou professionnelles. Dans l'immédiat la formation reçue permettra aux élèves d'être mieux armés pour affronter avec confiance, les différents concours qui leur sont destinés. Les passerelles jetées entre les classes préparatoires et l'université permettront à certains élèves d'intégrer l'enseignement universitaire.

L'accent sera mis sur la démarche scientifique. L'approche expérimentale est censée développer chez l'élève des qualités inhérentes à toute science expérimentale, comme l'observation, la rigueur, la créativité, l'esprit d'initiative, et le sens critique. D'ailleurs une des principales nouveautés apportées par ce nouveau programme de chimie est l'instauration des TP - cours, en plus des TP habituels. Cette mesure vise à renforcer le côté expérimental chez l'élève, et le familiariser, le plus possible, avec les méthodes et le matériel utilisés en chimie.

Dans les cours, on tâchera à montrer que la chimie est une science vivante en multipliant les exemples tirés des différentes productions industrielles de la chimie ou des transformations chimiques qui se déroulent dans la nature. La mise en équation et la résolution mathématique des situations ne doivent pas prendre le dessus sur la compréhension des phénomènes chimiques. Un autre point fort de la chimie, qu'il est bon de souligner, est sa connexion intime avec les autres disciplines scientifiques comme par exemple la physique et la biologie.

On pourra utiliser l'outil informatique à chaque fois que celui-ci est susceptible d'apporter un gain de temps ou une meilleure illustration des enseignements. C'est ainsi qu'on pourra faire appel, selon les circonstances, à des logiciels de calcul formel et de représentation graphique, ou à des banques de données.

Le programme de chimie de la filière MPSI comprend quatre parties : la chimie des solutions aqueuses, la structure de la matière, la thermodynamique des systèmes chimiques et la cinétique des systèmes chimiques.

Ces enseignements sont organisés en deux approches complémentaires : approche théorique et approche expérimentale selon une progression définie qu'il s'agit de respecter dans son ensemble. Toutefois, au sein de chaque partie, la liberté pédagogique du professeur est totale en ce qui concerne le choix de l'enchaînement des enseignements qu'il juge opportun.

La progression adoptée est la suivante :

- I Chimie des solutions aqueuses,
- II Structure de la matière,
- III Thermodynamiques des systèmes chimiques,
- IV Cinétique des systèmes chimiques.

Le programme a opté pour une progression des enseignements qui assure une transition plutôt douce entre l'enseignement antérieur et les classes préparatoires. Un tel choix est dicté par une volonté de faciliter l'insertion des élèves dans leur nouvel environnement d'apprentissage.

Au début de l'année, les exercices et problèmes directement issus des épreuves de concours, peuvent éventuellement nécessiter des adaptations avant de les présenter aux élèves.

Les commentaires inclus dans le programme, précisent les limites de ce dernier, et visent à prévenir toute dérive inflationniste.

## I Chimie des solutions aqueuses

Le but est de doter les élèves de bases théoriques et expérimentales nécessaires pour la compréhension des réactions chimiques en solutions aqueuses.

L'approche expérimentale, dans sa partie TP, est en relation étroite avec cette partie.

### Programme

### Commentaires

#### I.1 Réaction chimique

Évolution d'un système chimique vers un état d'équilibre.

On rappellera brièvement, l'avancement  $\xi$  de réaction et l'expression du quotient de réaction, vue dans les classes antérieures, en fonction des concentrations des espèces dissoutes.

Constante d'équilibre  $K^\circ(T)$ .

On affirme l'expression de l'activité d'un constituant, le quotient de la réaction et le critère d'évolution ( le système évolue vers un état qui correspond à  $Q(\xi = \xi_{eq}) = K^\circ(T)$ ).

#### I.2 Réactions acido-basiques

Couple acide -base de BRONSTED.

On rappellera brièvement les notions suivantes, rencontrées dans les niveaux antérieurs : réaction chimique, équilibre chimique, définition d'acide et base selon BRONSTED, échelle du pH, autoprotolyse de l'eau.

Couples acido-basiques de l'eau.

Caractère ampholyte de l'eau.

Réaction acido-basique : échange protonique entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

On traitera des exemples concrets permettant aux élèves d'acquérir un peu de culture chimique.

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

Prévision du caractère total de la réaction par évaluation  
de  $\Delta pK_a$ . Règle du  $\gamma$ .

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

### I.3 Réactions de complexation

Couple donneur-accepteur de ligand.

Constante d'équilibre de la réaction de dissociation :



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

Constante de formation globale.

### I.4 Réactions de précipitation

Formation de précipités, solubilité, produit de solubilité.

Domaine d'existence d'un précipité.

Facteurs influençant la solubilité.

### I.5 Réactions d'oxydo-réduction

#### I.5.1 Équilibres d'oxydo-réduction

Couple redox Ox/Red.

Couples redox de l'eau.

Dans certains cas, que l'on précisera à l'aide de quelques  
exemples, l'écart de  $pK_a$  peut renseigner sur le caractère  
quantitatif de la réaction.

On présentera l'échelle de force d'acidité des acides dit  
faibles pour la même concentration.

Acide fort, échelle de force d'acidité des acides dit faibles  
pour la même concentration.

On donnera des exemples de polyacides.

On se limitera aux espèces solubles.

Les courbes représentant les concentrations de l'acide et  
de la base conjuguée en fonction du pH sont exigibles.

L'étude de l'effet tampon sera détaillée en TP-cours.

On introduira la nomenclature des complexes au fur et à  
mesure des besoins.

Sur des exemples on traitera la compétition entre deux  
ligands ou entre deux centres métalliques.

On donnera des exemples de sels totalement solubles  
(solubilité très élevée, avec ordre de grandeur) et des  
exemples de sels peu solubles.

On définira la frontière d'existence d'une espèce solide  
comme la limite d'apparition du solide.

On évoquera l'influence de la température, du pH, de l'ion  
commun, de la formation d'un complexe soluble et de la  
formation d'un autre précipité.

Le cas d'un hydroxyde métallique amphotère sera traité  
en exercice.

On rappellera brièvement les notions suivantes, vue dans  
les classes antérieures : réaction d'oxydoréduction, oxy-  
dant, réducteur et couple redox.

On introduira la notion de nombre d'oxydation : *n.o.*

On précisera dans chacun des couples de l'eau l'élément  
subissant la variation du nombre d'oxydation.

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

### I.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. Autres électrodes de références.

Potentiels standard.

Formule de NERNST.

Les piles électrochimiques sont aux programmes des classes antérieures, toutefois, on reprendra complètement leur étude. On utilisera l'exemple de la pile DANIEL pour expliquer le principe de fonctionnement.

La formule de NERNST est admise. On tâchera de l'écrire dans différents cas de couples redox.

### I.5.3 Prédiction d'une réaction d'oxydo-réduction

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

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

On exploitera l'unicité du potentiel de la solution.

## II Structure de la matière

Il s'agit de fournir aux élèves un bref aperçu sur l'interprétation de la structure de la matière à partir des résultats de la mécanique quantique. Ce qui conduit naturellement à l'évolution des propriétés des éléments chimiques dans la classification périodique.

On pourra signaler que MENDELEIEV avait établi une première classification périodique en se basant sur les analogies des propriétés chimiques des corps simples.

Les programmes des classes antérieures contiennent un certain nombre de notions sur la structure de la matière.

Dans les programmes de chimie des classes préparatoires la structure de la matière est traitée avec une approche différente. Sauf mention contraire, on reprendra complètement ces notions.

## Programme

## Commentaires

### II.1 Structure électronique de l'atome

#### II.1.1 Quantification de l'énergie dans l'atome d'hydrogène

Spectres d'émission et d'absorption de l'atome d'hydrogène : constante de RHYDBERG.

Niveaux d'énergie électroniques :  $E_n = -\frac{13,6}{n^2} (eV)$ .

Les structures de l'atome et du noyau vues dans les classes antérieures sont rappelées sommairement.

L'expérience permettra de relier, dans le cas de l'atome d'hydrogène, l'énergie au nombre quantique  $n$ . On donnera l'expression de l'énergie dans le cas des hydrogénoïdes.

## II.1.2 Structure électronique de l'atome : quelques notions quantiques.

Existence de niveaux d'énergie quantifiés dans l'atome, dégénérescence de ces niveaux.  
Probabilité de présence d'un électron dans une région de l'espace.  
Orbitale atomique.

Les nombres quantiques :  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$ .

Principe de PAULI.

Configuration électronique d'un atome à l'état fondamental : règles de remplissage des cases quantiques (HUND et KLECHKOWSKY).

Électrons de coeur, électrons de valence.

Atomes polyélectroniques, règles de SLATER : énergie et rayon.

## II.2 Classification périodique

Notion d'élément chimique.

Lecture de la classification périodique : familles chimiques, structure en blocs.

Évolution de quelques propriétés atomiques : énergie d'ionisation, affinité électronique, électronégativité (au sens de MULLIKEN), rayons atomiques, rayons de VAN DER WAALS, polarisabilité, acido-basicité et rédox.

## II.3 Structure électronique des molécules

Liaison covalente localisée.

Règle de l'octet.

Formules de LEWIS de molécules et d'ions polyatomiques simples.

Prévision de la géométrie de quelques ions et molécules simples par la méthode de répulsion des paires électroniques de la couche de valence (méthode VSEPR ou règles de GILLESPIE).

L'équation de SCHRÖDINGER est hors programme.

On se contentera de la représentation des orbitales atomiques s, p et d sans chercher à expliciter les expressions mathématiques des fonctions d'onde.

Ces nombres permettront une classification de certains états d'un électron.

On illustrera le calcul des énergies des atomes ou des ions par des exemples.

On présentera la classification périodique en 18 colonnes recommandée par l'UICPA.

On dégagera le lien entre ces propriétés et les électrons de valence. On signalera l'existence d'autres échelles d'électronégativité : PAULING et ALRED-ROCHOW.

Cette rubrique s'appuiera sur l'utilisation d'un logiciel ou d'une banque de données sur les éléments chimiques.

Toute théorie de la liaison covalente est hors programme. Des exemples, comme celui des radicaux libres, seront utilisés pour illustrer les limites de la règle de l'octet.

On rencontre des espèces pour lesquelles plusieurs formules de LEWIS peuvent être proposées, mais l'étude en tant que telle de la mésomérie est hors programme.

Les structures étudiées font intervenir les 18 premiers éléments chimiques, en plus du brome et de l'iode.

On se limitera aux formules  $AX_nE_m$  avec  $n + m \leq 4$  et aux formules  $AX_5$  et  $AX_6$ .

## III Thermodynamique des systèmes chimiques

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 les grandeurs standard de réaction pour une température quelconque.

## Programme

## Commentaires

### III.1 Grandeurs de réaction

Description d'un système fermé en réaction chimique :

- Notion de phase,
- Paramètres physiques intensifs (T et P) d'une phase homogène,
- Grandeurs intensives de composition d'une phase : concentrations molaires, fractions molaires, pressions partielles pour un mélange idéal de gaz parfaits,
- Écriture conventionnelle de l'équation bilan d'une réaction chimique.

Modèles de transformation isobare, isotherme ou adiabatique.

Chaleur reçue lors d'une évolution isobare.

Grandeurs standard de réaction :

- État standard et grandeurs molaires standard d'un constituant pur,
- Grandeurs standard  $\Delta_r H^\circ(T)$ ,  $\Delta_r S^\circ(T)$ ,  $\Delta_r C_p^\circ(T)$  de réaction chimique,
- Signe de  $\Delta_r H^\circ(T)$  : définition d'une réaction endothermique ou exothermique,
- Signe de  $\Delta_r S^\circ(T)$  et production du désordre par la réaction.

Effets thermiques en réacteur isobare :

- Chaleur reçue Q en réacteur isobare isotherme : relation  $\Delta H = Q = \xi \Delta_r H^\circ(T)$
- Variation de température en réacteur adiabatique isobare : bilan enthalpique et échauffement du mélange, température de fin de réaction.

États standard de référence d'un élément chimique.

Grandeurs standard de formation d'un corps.

Loi de HESS, expression de  $\Delta_r H^\circ(T)$  en fonction des enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^\circ(T)$  des constituants à une température donnée.

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

Les coefficients stoechiométriques sont considérés algébriques.

Ces modèles de transformations sont simplement cités pour mieux expliciter le lien avec le cours de physique.

Le programme se limite à l'étude des transformations isobares et privilégie l'enthalpie par rapport à l'énergie interne.

La mesure d'une enthalpie standard de réaction fait l'objet d'un TP.

On traite sur un exemple une transformation isobare rapide et on calcule la température maximale théorique (température de flamme).

Discontinuité de  $\Delta_r H^\circ(T)$ ,  $\Delta_r S^\circ(T)$  et  $\Delta_r C_p^\circ(T)$  lors d'un changement d'état d'un constituant.

Utilisation des tables thermodynamiques pour les calculs des grandeurs de réaction à 298K.

### III.2 Potentiel chimique

Enthalpie libre, énergie libre d'un système.

Critère d'évolution d'un système :  $dG_{T,P} \leq 0$ .

Expressions différentielles de  $G(T, P, n_i)$ .

Définition du potentiel chimique  $\mu_i$ .

Expression de  $G$  en fonction des potentiels chimiques des constituants du système.

Relation de GIBBS-DUHEM

Expression du potentiel chimique dans chacun des cas :

- gaz parfait pur ou dans un mélange,
- corps dans un mélange idéal de liquides,
- corps solide ou liquide non miscible,
- soluté dans une solution idéale,
- solvant.

Définition du potentiel chimique standard  $\mu_i^\circ$  à une température T.

Expression de  $\mu_i^\circ$  en fonction de l'enthalpie molaire et l'entropie molaire standard.

Expression de  $\Delta_r G^\circ$  en fonction des potentiels chimiques standard.

Relation de GIBBS-HELMOLTZ

### III.3 Équilibres chimiques en systèmes fermés

Condition d'équilibre chimique à température T et pression P fixées. Constante d'équilibre chimique, loi d'action des masses (relation de GULDBERG et WAAGE) :

$$K^\circ(T) = Q_{equi}(\xi = \xi_{equi}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

Relation de VAN'T HOFF.

$G$  est définie comme une grandeur énergétique du système  $G = H - TS$ .

On utilisera les paramètres (T,P, $n_i$ ) pour décrire les systèmes où les seuls travaux échangés sont ceux des forces de pression.

$\mu_i$  est défini à partir de  $G$ .

L'expression de  $\mu_i$  peut être établie pour un gaz parfait pur et admise pour les autres cas.

On justifiera la faible influence de la pression sur le potentiel chimique des corps en phase condensée en faisant appel à des ordres de grandeur des volumes molaires.

À ce stade, on définira l'état standard d'un soluté.

Les mélanges non idéaux, les coefficients d'activité, les lois de RAOULT et de HENRY sont hors programme.

On précise que la constante d'équilibre est une caractéristique de la réaction qui ne dépend que de la température et de l'écriture conventionnelle de l'équation de la réaction. Elle peut être calculée à partir des données des tables thermodynamiques ou déterminée expérimentalement à partir du quotient de la réaction à l'équilibre chimique et à la température considérée.

Retour sur des exemples d'équilibres en solution aqueuse.

Composition du système à l'équilibre chimique.

On calculera l'avancement de réaction à l'équilibre chimique.

Les lois de déplacement des équilibres seront traitées en deuxième année.

## IV Cinétique des systèmes chimiques

On se limitera aux réacteurs fermés.

L'outil informatique peut être utilisé avec profit dans certains calculs en cinétique formelle.

Les méthodes colorimétrique, conductimétrique, pH-métrique, 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 pourront être traités en exercices ou lors de travaux pratiques.

### Programme

### Commentaires

#### IV.1 Notions générales, facteurs cinétiques

Vitesses en cinétique chimique :

- Vitesses de disparition ou de formation d'un constituant dans le cas d'un réacteur fermé de composition uniforme,

- Vitesse volumique de réaction :  $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ .

Facteurs cinétiques.

Définition d'un ordre

Réaction avec ordre et coefficient de vitesse. <sup>1</sup>

Réaction sans ordre.

Loi expérimentale d'ARRHENIUS, énergie d'activation.

Lois de vitesse pour les réactions chimiques présentant un ordre un ou deux.

On souligne que la définition et la mesure de ces vitesses sont indépendantes de l'écriture de l'équation bilan de la réaction.

On rappelle brièvement la définition de la vitesse volumique de réaction vue en deuxième année du baccalauréat et on l'exprime en fonction des vitesses de formation et de disparition d'un constituant.

On commence par rappeler les résultats de l'étude qualitative des facteurs cinétiques (concentration, température, catalyseur) faite en deuxième année du baccalauréat, ensuite on approfondit l'étude quantitativement pour les facteurs température et concentration.

On souligne que l'ordre est une notion expérimentale.

À l'occasion de travaux pratiques, on montre l'intérêt des méthodes différentielle et intégrale pour la détermination de l'ordre.

<sup>1</sup> nouvelle appellation de la constante de vitesse selon la recommandation de l'UICPA (union internationale de chimie pure et appliquée)

Dégénérescence de l'ordre.

Les travaux pratiques donnent l'occasion de rencontrer des situations de dégénérescence de l'ordre et de rechercher dans quelle mesure des résultats expérimentaux sont compatibles avec l'hypothèse d'un ordre donné.

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

On rappelle la notion de temps de demi-réaction et on complète l'étude en examinant d'autres cas (exemple : deux réactifs mélangés en proportions stoechiométriques).

## IV.2 Mécanismes réactionnels en cinétique homogène

Processus élémentaires.

On interprète qualitativement les phénomènes en termes de chocs efficaces.

On signale l'influence de la concentration sur la fréquence des chocs et celle de la température sur la proportion de chocs efficaces.

Intermédiaires réactionnels.

Profil réactionnel.

Molécularité d'un processus élémentaire.

Loi de VAN'T HOFF

Approximation de l'état quasi-stationnaire.

On utilise les ressources informatiques pour introduire l'approximation de l'état quasi stationnaire lors de l'étude de deux réactions successives.

On traite les exemples  $SN_1$ ,  $SN_2$ ,  $E_1$  et  $E_2$ .

Mécanismes en séquence ouverte (par stades).

Étape cinétiquement déterminante.

L'étude des mécanismes s'appuie sur les lois de vitesses expérimentales

Mécanismes en séquence fermée (en chaîne).

La définition quantitative de la longueur de chaîne est hors programme.



## Chapitre 8

# *Programme de chimie de la voie MPSI*

## *Approche expérimentale*

L'objectif de l'approche expérimentale est de permettre aux élèves d'acquérir des savoirs et des savoir-faire expérimentaux. Une liaison avec les connaissances théoriques sous-jacentes du travail expérimental est toujours utile afin de tester la validité du modèle adopté ou de la loi étudiée. L'utilisation de l'outil informatique est susceptible d'alléger considérablement cette tâche par les diverses possibilités qu'elle offre comme le calcul formel, numérique, la simulation ou l'acquisition des données.

Si l'intérêt du compte-rendu est évident, en revanche il faut veiller à ce qu'il ne prenne pas une importance considérable, en temps, par rapport au travail expérimental proprement dit.

Dans le laboratoire de chimie on insistera sur le respect des règles générales de sécurité. Chaque fois qu'un produit chimique est utilisé, son pictogramme est précisé et sa signification est clairement indiquée, ainsi que les phrases de risques **R** et les phrases de sécurités **S**.

L'approche expérimentale comprendra les TP et les TP-cours.

### I TP-cours

Les contenus des TP-cours constituent un ensemble de connaissances et de compétences exigibles.

Le principe d'un TP-cours est assez différent de celui d'un TP habituel. Son objectif est de permettre aux élèves de construire, de manière active, des savoirs ou des savoir-faire théoriques ou expérimentaux selon un plan préétabli par l'enseignant. En effet les élèves manipulent et proposent des exploitations. Le professeur se charge alors de réaliser les conclusions. En ce sens, un TP-cours est guidé par le professeur comme pour un cours magistral habituel. Les instructions doivent être fournies aux élèves progressivement au cours du déroulement de la séance. Il est donc déconseillé de fournir aux élèves un mode opératoire similaire à celui des séances des travaux pratiques.

Un TP-cours exige de l'enseignant une certaine vigilance pour assurer une bonne gestion du temps et une synchronisation suffisante du travail des binômes.

On peut résumer les étapes du travail lors d'un TP-cours comme suit :

1. L'enseignant fixe un objectif, comme par exemple étudier un phénomène, modéliser une situation physique, ou découvrir une loi.
2. L'enseignant fournit les instructions nécessaires pour guider le travail expérimental et respecter les consignes de sécurité.
3. Réalisation des mesures ou observations par les élèves et expression des premières exploitations.

4. Discussions des résultats dans leur ensemble et formulation des premières conclusions.
5. Réalisation d'éventuelles mesures supplémentaires ou d'observations pour compléter le travail
6. Cette étape ressemble beaucoup aux activités ordinaires du professeur dans un cours magistral : explications, démonstrations, exemples d'applications, exercices simples et conclusions.

Ce processus peut être répété jusqu'à atteindre l'ensemble des objectifs de la séance.

Les élèves de la filière MPSI, ont vu certaines pratiques expérimentales dans l'enseignement secondaire qualifiant, en particulier :

- L'utilisation de la balance et de la verrerie pour la préparation d'une solution aqueuse,
- Exemples de dosages pH-métriques (dosage des produits de la vie courante),
- Exemples de dosages conductimétriques,
- Exemples de dosages d'oxydoréduction.

Les TP et TP-cours vont renforcer et compléter ces acquis.

## Programme

## Commentaires

### I.1 Effet Tampon (1 séance)

Définition de la solution tampon et du pouvoir tampon.

Préparation de solution tampon.

Effet de la dilution sur une solution tampon.

Effet de l'ajout d'un acide ou d'une base sur la solution tampon.

On indique les différentes méthodes de préparation d'une solution tampon.

On définira la zone de HENDERSON.

Ces effets sont illustrés expérimentalement.

L'outil informatique peut être utilisé dans l'exploitation des résultats expérimentaux.

On donnera des exemples montrant l'intérêt de l'effet tampon.

### I.2 Étude cinétique d'une réaction chimique par spectrophotométrie (1 séance)

Loi de BEER-LAMBERT.

Spectre d'une substance.

Détermination de l'ordre d'une réaction par spectroscopie visible.

On utilisera la spectroscopie visible pour étudier la cinétique d'une réaction chimique.

On donne l'expression de l'absorbance en fonction de la concentration pour une solution diluée.

On détermine la longueur d'onde adéquate pour laquelle l'absorbance de la solution étudiée est maximale.

## II Travaux pratiques

TP N°	Titre du TP	Nombre de séances
1	Initiation aux TP de Chimie ; Règles de sécurité au laboratoire de Chimie ; Préparation des solutions en Chimie ; Erreurs et incertitudes.	1
2	Détermination de l'ordre partiel par rapport à un réactif.	1
3	Détermination calorimétrique d'une enthalpie de réaction.	1
4	Complexométrie (détermination de la dureté d'une eau ou pouvoir complexant).	1
5	Dosage pH -métrique acide fort/base forte (choix d'un indicateur de fin de réaction).	1
6	Dosage pH-métrique et conductimétrique acide faible / base forte (degré d'acidité d'un vinaigre, vitamine C, ...).	1
7	Dosage pH-métrique et conductimétrique d'un polyacide par une base forte ( $H_3PO_4$ d'un soda, jus d'orange, jus de citron ...).	1
8	Dosage conductimétrique acide fort/base forte	1
9	Étude d'une réaction de précipitation.	1
10	Dosage potentiométrique.	1

Fin

## III Simulation

Exploitation d'une banque de données sur les éléments chimiques.
--



## Chapitre 9

# *Programme de chimie de la voie TSI*

## *Approche théorique*

La révision des programmes de chimie des classes préparatoires s'inscrit dans le cadre de la réforme générale du système éducatif marocain entamée depuis quelques années. Le premier souci est de tenir compte des changements opérés dans les programmes de chimie des classes antérieures afin d'assurer une continuité harmonieuse dans l'acte de formation des élèves. D'un autre côté la vision des écoles d'ingénieurs, quant aux profils des élèves qu'elles souhaitent recevoir à la sortie des CPGE, est prise en considération. Ce nouveau programme de chimie a également l'ambition de rendre la chimie plus attrayante auprès des élèves par une plus grande ouverture sur le monde de l'industrie chimique.

La filière TSI, accueille des élèves issus de l'enseignement technique. Ce sont des élèves habitués au concret et il est toujours plus facile pour eux de partir du particulier vers le général. Cette particularité se reflète dans le contenu du programme de chimie de cette filière.

L'objectif est d'amener les étudiants à acquérir des connaissances de base en chimie et des savoir-faire théoriques et expérimentaux, leur permettant d'accéder à un niveau de base suffisant pour continuer leurs formations ultérieures dans les meilleures conditions, et aborder ainsi avec sérénité leurs futures activités scientifiques ou professionnelles. Dans l'immédiat la formation reçue permettra aux élèves d'être mieux armés pour affronter avec confiance, les différents concours qui leur sont destinés. Les passerelles jetées entre les classes préparatoires et l'université permettront à certains élèves d'intégrer l'enseignement universitaire.

L'accent sera mis sur la démarche scientifique. L'approche expérimentale est censée développer chez l'élève des qualités inhérentes à toute science expérimentale, comme l'observation, la rigueur, la créativité, l'esprit d'initiative, et le sens critique. D'ailleurs une des principales nouveautés apportées par ce nouveau programme de chimie est l'instauration des TP-cours, en plus des TP habituels. Cette mesure vise à renforcer le côté expérimental chez l'élève, et le familiariser, le plus possible, avec les méthodes et le matériel utilisés en chimie.

Dans les cours, on tâchera à montrer que la chimie est une science vivante en multipliant les exemples tirés des différentes productions industrielles de la chimie ou des transformations chimiques qui se déroulent dans la nature. La mise en équation et la résolution mathématique des situations ne doivent pas prendre le dessus sur la compréhension des phénomènes chimiques. Un autre point fort de la chimie, qu'il est bon de souligner, est sa connexion intime avec les autres disciplines scientifiques comme par exemple la physique et la biologie.

On pourra utiliser l'outil informatique à chaque fois que celui-ci est susceptible d'apporter un gain de temps ou une meilleure illustration des enseignements. C'est ainsi qu'on pourra faire appel, selon les circonstances, à des logiciels de calcul formel et de représentation graphique, ou à des banques de données.

Le programme de chimie de la filière TSI comprend deux parties : la structure de la matière, la chimie des solutions aqueuses.

Ces enseignements sont organisés en deux approches complémentaires : Approche théorique et approche expérimentale selon une progression définie qu'il s'agit de respecter dans son ensemble. Toutefois, au sein de chaque partie, la liberté pédagogique du professeur est totale en ce qui concerne le choix de l'enchaînement des enseignements qu'il juge opportun. La progression adoptée est la suivante :

- I Chimie des solutions aqueuses,
- II Structure de la matière.

Le programme a opté pour une progression des enseignements qui assure une transition plutôt douce entre l'enseignement antérieur et les classes préparatoires. Un tel choix est dicté par une volonté de faciliter l'insertion des élèves dans leur nouvel environnement d'apprentissage.

Au début de l'année, les exercices et problèmes directement issus des épreuves de concours, peuvent éventuellement nécessiter des adaptations avant de les présenter aux élèves.

Les commentaires inclus dans le programme, précisent les limites de ce dernier, et visent à prévenir toute dérive inflationniste.

## I Chimie des solutions aqueuses

Le but est de doter les élèves de bases théoriques et expérimentales nécessaires pour la compréhension des réactions chimiques en solutions aqueuses.

La progression de cette partie nécessite une bonne synchronisation avec celle de l'approche expérimentale.

### Programme

### Commentaires

#### I.1 Eau liquide et eau solvant

Propriétés de l'eau liquide, paramètres caractérisant l'eau en tant que solvant, dissolution, solvatation, l'eau solvant polaire, ionisé et ionisant.

Rappeler sommairement les acquis antérieurs des élèves autour du caractère polaire de la molécule d'eau et du phénomène de solvatation des ions.

Insister sur le cas du proton. Dans les classes antérieures, il est souvent noté  $H_{aq}^+$ . On présentera la formule  $H_3O^+$  recommandée par l'UICPA.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> union internationale de chimie pure et appliquée

#### I.2 Réactions acido-basiques

Définitions, exemples de couples acide-base, espèces fortes et faibles, loi de GULDBERG et WAAGE (dite d'action des masses), définition de la constante d'acidité  $K_a$ ,  $pK_a$ , classification des couples acide/base ; domaines de prédominance de la forme acide et de la forme basique ; les couples de l'eau.

On rappellera brièvement les notions suivantes, rencontrées dans les niveaux antérieures : réaction chimique, équilibre chimique, définition d'acide et base selon BRONSTED, échelle du pH, autoprotolyse de l'eau.

Il s'agit d'une introduction à partir d'exemples concrets.

Prévision du caractère total de la réaction par évaluation de  $\Delta pK_a$ . Règle de  $\gamma$ .

Cas où plusieurs réactions acide-base sont possibles, réaction prépondérante.

Calcul de pH des solutions suivantes :

- solution d'un monoacide fort,
- solution d'une monobase forte,
- solution d'un monoacide faible,
- solution d'une monobase faible.

Réactions acide-base dans les cas suivants :

- acide fort/base forte,
- acide faible/base forte,
- acide fort/base faible.

### I.3 Réactions de complexation

Couple donneur-accepteur de ligand.

Constante d'équilibre de la réaction de dissociation :



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

Constante de formation globale.

### I.4 Réactions de précipitation

Formation de précipités ; produit de solubilité.

Domaine d'existence ; influence du pH sur la précipitation.

### I.5 Réactions d'oxydo-réduction

#### I.5.1 Équilibres d'oxydo-réduction

Couple oxydant-réducteur.

Réaction d'oxydo-réduction par transfert d'électron entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple.

L'usage distingue les acides forts et les acides faibles, ainsi que les bases fortes et les bases faibles.

On se limite aux espèces solubles.

Dans certains cas, que l'on précisera à l'aide de quelques exemples, l'écart de  $pK_a$  peut renseigner sur le caractère quantitatif de la réaction.

Seules sont envisagées les situations où une réaction prépondérante, permet de déterminer l'état final d'un système.

Le calcul du pH n'est pas un but en soi. On attachera une importance particulière à la démarche. On pourra utiliser la méthode de la réaction prépondérante.

Deux TP-cours sont en liaison avec cette partie :

- dosage d'acide fort /base forte par pH-métrie,
- dosage d'acide fort /base forte par conductimétrie.

On introduira la nomenclature des complexes au fur et à mesure des besoins.

Sur des exemples on traitera la compétition entre deux ligands ou entre deux centres métalliques.

L'étude sera menée en utilisant la comparaison entre le quotient de réaction à la constante de solubilité..

On définira la frontière d'existence d'une espèce solide comme la limite d'apparition du solide.

Le cas d'un hydroxyde métallique amphotère sera traité en exercice.

Rappeler brièvement les notions suivantes, vue dans les classes antérieures : réaction d'oxydoréduction, oxydant, réducteur et couple redox.

On introduit les nombres d'oxydation au fil des besoins.

### I.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. Autres électrodes de références.

Potentiels standard.

Formule de NERNST.

Les piles électrochimiques sont aux programmes des classes antérieures, toutefois, on reprendra complètement leur étude. On utilisera l'exemple de la pile DANIEL pour expliquer le principe de fonctionnement.

La formule de NERNST est admise. On tachera de l'écrire dans différents cas de couples redox.

### I.5.3 Prédiction d'une réaction d'oxydo-réduction

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

Domaines de prédominance de l'oxydant et du réducteur en fonction du potentiel.

Application à la prédiction d'une réaction d'oxydo-réduction. Intérêt d'une échelle de potentiels standard pour la prédiction des réactions d'oxydo-réduction.

On exploitera l'unicité du potentiel de la solution.

Dans certains cas, que l'on précisera à l'aide de quelques exemples, l'écart de potentiels standard peut renseigner sur le caractère quantitatif de la réaction.

À ce stade un dosage rédox par potentiométrie fera l'objet d'un TP-cours.

### I.5.4 Diagrammes potentiel-pH

Construction des diagrammes potentiel-pH de l'eau et du fer.

On se limitera aux espèces suivantes :  $Fe(s)$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe(OH)_2(s)$ ,  $Fe(OH)_3(s)$ .

La construction complète de tout autre diagramme potentiel-pH ne peut être exigée.

On pourra interpréter en exercice le diagramme potentiel-pH du cuivre.

## II Structure de la matière

Il s'agit de fournir aux élèves un bref aperçu sur l'interprétation de la structure de la matière à partir des résultats de la mécanique quantique. Ce qui conduit naturellement à l'évolution des propriétés des éléments chimiques dans la classification périodique.

On pourra signaler que MENDELEIEV avait établi une première classification périodique en se basant sur les analogies des propriétés chimiques des corps simples.

Les programmes des classes antérieures contiennent un certain nombre de notions sur la structure de la matière.

Dans les programmes de chimie des classes préparatoires la structure de la matière est traitée avec une approche différente. Sauf mention contraire, on reprendra complètement ces notions.

## Programme

## Commentaires

### II.1 Structure électronique de l'atome

#### II.1.1 Quantification de l'énergie dans l'atome d'hydrogène

Électrons, protons, neutrons.

Le noyau : nombres Z, A, isotopes.

Masse molaire atomique : constante d'AVOGADRO, la mole.

#### II.2 Classification périodique

Spectres d'émission et d'absorption de l'atome d'hydrogène : constante de RHYDBERG.

Niveaux d'énergie électroniques :  $E_n = -\frac{13,6}{n^2}$  (eV).

Existence de niveaux d'énergie quantifiés dans l'atome.  
Définition des nombres quantiques ; construction des premières lignes de la classification périodique à l'aide du principe de PAULI et des règles de HUND et KLECHKOWSKY.  
Périodicité des propriétés : évolution de quelques propriétés atomiques : énergie d'ionisation, affinité électronique, électronégativité (au sens de MULLIKEN).

Les ions : définition, charges, exemples d'ions simples et d'ions complexes.

#### II.3 Structure moléculaire

Liaison covalente localisée.

Règle de l'octet.

Notation de LEWIS.

#### II.4 État cristallin

État solide : état amorphe, état cristallin.

Définitions élémentaires sur la structure cristalline : réseau, nœud, maille et motif.

Empilements compacts de sphères identiques : Arrangements hexagonal compact et cubique à faces centrées.

Les structures de l'atome et du noyau, vues dans les classes antérieures, sont rappelées sommairement.

Les structures de l'atome et du noyau vues dans les classes antérieures sont rappelées sommairement.

L'expérience permettra de relier, dans le cas de l'atome d'hydrogène, l'énergie au nombre quantique n.

On donnera l'expression de l'énergie dans le cas des hydrogéoïdes.

On présentera la classification périodique en 18 colonnes recommandée par l'UICPA.

On signalera l'existence d'autres échelles d'électronégativité : PAULING et ALRED-ROCHOW. Les ions : Définition, charges, exemples d'ions simples et d'ions complexes.

Pour les ions simples des colonnes I, II et VII, on interprétera leur l'existence à partir de la classification périodique.

Toute théorie de la liaison covalente est hors programme. Des exemples montrent les limites de la règle de l'octet. Les structures étudiées font intervenir les 18 premiers éléments chimiques, en plus du brome et de l'iode.

Ce paragraphe est une courte introduction où on présente l'état cristallin comme un cas particulier de l'état solide. Les réseaux de BRAVAIS ne sont pas au programme.

On étudie en exercices, sur l'exemple de la structure c.f.c, la coordinence, la masse volumique, la compacité, les sites tétraédriques et octaédriques.

Il est possible d'utiliser un logiciel pour visualiser les sites.

Cristaux métalliques : exemples de cristaux compacts (h.c et c.f.c) et non compacts (c.c)

Cristaux ioniques : Description de la structure de type NaCl.

Toute étude des propriétés de la liaison métallique est hors programme

On traite en exercice, la coordination des ions, les rayons ioniques, la masse volumique sur un exemple de structure ionique.

Cristaux covalents et cristaux moléculaires sont hors programme.

# Chapitre 10

## *Programme de chimie de la voie TSI*

### *Approche expérimentale*

L'objectif de l'approche expérimentale est de permettre aux élèves d'acquérir des savoirs et des savoir-faire expérimentaux. Une liaison avec les connaissances théoriques sous-jacentes du travail expérimental est toujours utile afin de tester la validité du modèle adopté ou de la loi étudiée. L'utilisation de l'outil informatique est susceptible d'alléger considérablement cette tâche par les diverses possibilités qu'elle offre comme la simulation ou l'acquisition des données.

Si l'intérêt du compte-rendu est évident, en revanche il faut veiller à ce qu'il ne prenne pas une importance considérable, en temps, par rapport au travail expérimental proprement dit.

Dans le laboratoire de chimie on insistera sur le respect des règles générales de sécurité. Chaque fois qu'un produit chimique est utilisé, son pictogramme est précisé et sa signification est clairement indiquée, ainsi que les phrases de risques **R** et les phrases de sécurités **S**.

L'approche expérimentale comprendra les T.P et les T.P-cours.

#### **I T.P-cours**

Les contenus des TP-cours constituent un ensemble de connaissances et de compétences exigibles.

Le principe d'un TP-cours est assez différent de celui d'un TP habituel. Son objectif est de permettre aux élèves de construire, de manière active, des savoirs ou des savoir-faire théoriques ou expérimentaux selon un plan préétabli par l'enseignant. En effet les élèves manipulent et proposent des exploitations. Le professeur se charge alors de réaliser les conclusions. En ce sens, un TP-cours est guidé par le professeur comme pour un cours magistral habituel. Les instructions doivent être fournies aux élèves progressivement au cours du déroulement de la séance. Il est donc déconseillé de fournir aux élèves un mode opératoire similaire à celui des séances des travaux pratiques.

Un TP-cours exige de l'enseignant une certaine vigilance pour assurer une bonne gestion du temps et une synchronisation suffisante du travail des binômes.

On peut résumer les étapes du travail lors d'un TP-cours comme suit :

1. L'enseignant fixe un objectif, comme par exemple étudier un phénomène, modéliser une situation physique, ou découvrir une loi.
2. L'enseignant fournit les instructions nécessaires pour guider le travail expérimental et respecter les consignes de sécurité.
3. Réalisation des mesures ou observations par les élèves et expression des premières exploitations.
4. Discussions des résultats dans leur ensemble et formulation des premières conclusions.

5. Réalisation d'éventuelles mesures supplémentaires ou d'observations pour compléter le travail
6. Cette étape ressemble beaucoup aux activités ordinaires du professeur dans un cours magistral : explications, démonstrations, exemples d'applications, exercices simples et conclusions.

Ce processus peut être répété jusqu'à atteindre l'ensemble des objectifs de la séance.

Les élèves de la filière TSI, ont vu certaines pratiques expérimentales dans les classes antérieures. En particulier :

- L'utilisation de la balance et de la verrerie pour la préparation d'une solution aqueuse,
- Exemples de dosages pH-métriques (dosage des produits de la vie courante),
- Exemples de dosages conductimétriques,
- Exemples de dosages d'oxydoréduction.

Les TP et TP-cours vont renforcer et compléter ces acquis.

## Programme

## Commentaires

### I.1 Dosage acide fort /base forte par pH-métrie (1 séance).

Notion de dosage : réaction quasi-totale.

Tracé de la courbe de dosage.

Détermination et exploitation de l'équivalence pour le calcul d'une concentration.

Il s'agit de montrer que seules des réactions dont la constante d'équilibre est suffisamment grande peuvent donner lieu à un dosage.

### I.2 Dosage acide fort /base forte par conductimétrie (1 séance).

Principes de base.

Conductivité d'une solution.

Détermination de la constante de la cellule du conductimètre.

On indiquera que la conductimétrie utilise un courant alternatif pour éviter le phénomène d'électrolyse qui gênerait les mesures.

### I.3 Dosage rédox par potentiométrie (1 séance)

Principe de base : Potentiométrie à intensité nulle.

L'électrode de référence, l'électrode de travail.

Dosage potentiométrique

On déterminera des constantes thermodynamiques par potentiométrie : potentiels standard et constante de solubilité.

## II Travaux pratiques

Les thèmes, méthodes et montages mentionnés ici ne sont pas exigibles. Leur contenu et leur organisation relèvent de l'initiative pédagogique du professeur.

T.P N°	Titre du TP	Nombre de séances
1	Initiation aux TP de Chimie ; Règles de sécurité au laboratoire de Chimie ; Préparation des solutions ; Présentation de la valeur numérique d'un résultat expérimental ; Chiffres significatifs erreurs et incertitudes.	1
2	Dosage iodométrique de l'eau de Javel.	1

...suite page suivante ...

...suite de la page précédente ...

T.P N°	Titre du T.P	Nombre de séances
3	Complexométrie (détermination de la dureté d'une eau ou pouvoir complexant).	1
4	Dosage pH-métrique acide fort/base forte (choix d'un indicateur de fin de réaction).	1
5	Dosage pH-métrique acide faible / base forte. (degré d'acidité d'un vinaigre, vitamine C, ...).	1
6	Dosage pH-métrique et conductimétrique d'un polyacide par une base forte ( $H_3PO_4$ d'un soda, jus d'orange, jus de citron ...).	1
7	Dosage conductimétrique acide faible/base forte .	1
8	Étude d'une réaction de précipitation.	1
9	Dosage potentiométrique.	1

Fin

### III Simulation

Exploitation d'une banque de données sur les éléments chimiques.



# Chapitre 11

## *Annexes : Volumes horaires, matériel et supports logiciels*

### I Liste explicite du matériel permettant la mise en œuvre du programme de chimie.

Lot	Article	Désignation	MP	PSI	TSI	BCPST
1	1	pH-mètre - millivoltmètre de paillasse	10			
1	2	Conductimètre de paillasse	10			
1	3	Spectrophotomètre visible	2			
1	4	Distillateur d'eau	2			
1	5	Balance électronique de précision monoplateau	2			
1	6	Réseaux cristallins pour l'étude de la structure de la matière	2			
1	7	Chronomètre numérique	10			
1	8	Agitateur magnétique + barreau aimanté	10			
1	11	Bec bunsen	2			
1	12	Coupe tube de verre à molette	1			
1	13	Pipeteur simple 25 mL	10			
1	14	Gants spéciaux pour la chimie	5			
1	15	Lunettes de protection pour la chimie	10			
1	16	Spatule inox avec cuillère (lot de 5) : L = 125 mm	2			
1	17	Spatule avec cuillère PA et fibre de verre (lot de 5) : L = 180 mm	2			
1	18	Lot de 2 pinces en bois : pour tubes à essais	5			
1	19	Pinces en bois : pour tubes à essais	5			
1	20	Support pour pipette circulaire tournant	2			
1	21	Chromatographie sur couches minces CCM	2(0)			
1	22	Thermomètre écologique	10			
1	24	Trompe à eau en laiton avec robinet	2(0)			
1	27	Noix double	4			
1	28	Lampe UV complète avec 2 tubes 254 et 365 nm 6 W	10			

...suite page suivante ...

...suite de la page précédente ...

Lot	Article	Désignation	MP	PSI	TSI	BCPST
1	29	Mortier en porcelaine	2(0)			
1	30	Support élévateur à croisillons	2			
1	31	Boite de modèles moléculaires à 68 atomes modèles compact et éclaté	10			
1	32	Banc KOFLER	4			
1	33	Réfractomètre à main	0			
1	36	Évaporateur rotatif	0			
1	38	Chauffe ballon 500 mL	0			
1	39	Étuve universelle 18 L	10			
1	40	Dessiccateur sous vide en polypropylène	1			
1	42	Système périodique des éléments	1(0)			
1	43	Support pour 12 tubes à essai	2			
1	44	Support pour burette	10			
1	45	Anneau métallique pour support	10			
1	46	Pince à deux mâchoires en V	10			
1	47	Pincettes à trois doigts	10			
2	49	Burette avec robinet en PTFE	10			
2	50	Pipette 10 mL	10			
2	51	Pipette 20 mL	10			
2	52	Pipette 50 mL	10			
2	53	Bécher 50 mL en verre borosilicaté 3.3 forme basse	10			
2	54	Bécher 100 mL en verre borosilicaté 3.3 forme basse	10			
2	55	Bécher 150 mL en verre borosilicaté 3.3 forme haute	10			
2	56	Fiole jaugée à 1 L en verre pyrex avec bouchon	5			
2	57	Fiole jaugée à 100 mL en plastique avec bouchon	10			
2	58	Pissette en polyéthylène de 500 mL de capacité	10			
2	59	Lot de 10 tubes standard en verre ordinaire	2			
2	60	Lot de 6 flacons compte goutte en PE de capacité 60 mL	2			
2	61	Pipettes Pasteur	1			
2	62	Lot de 10 flacons en verre avec bouchons. Capacité 1 L	1			
2	63	Lot de 10 flacons en verre avec bouchons. Capacité 500 mL	1			
2	64	Lot de 10 flacons en plastique avec bouchons. Capacité 1 L	1			
2	65	Lot de 10 flacons en plastique avec bouchons. Capacité 500 mL	1			
2	66	Entonnoir de buchner en polymère	0			
2	67	Entonnoir conique à poudre. Capacité 100 mL	5			
2	68	Entonnoir conique à poudre. Capacité 330 mL	5			
2	69	Entonnoir de filtration	0			
2	70	Baguette magnétique	2			
2	71	Fioles erlenmeyer. Capacité 50 mL	10			
2	72	Fioles erlenmeyer. Capacité 100 mL	10			
2	73	Fioles erlenmeyer. Capacité 250 mL	10			

...suite page suivante ...

...suite de la page précédente ...

Lot	Article	Désignation	MP	PSI	TSI	BCPST
2	74	Fioles à filtrer pyrex	0			
2	75	Cônes pour filtration	0			
2	76	Raccord en Y en polypropylène (lot de 10).Diamètre int. 6-7 mm	2			
2	77	Raccord en Y en polypropylène (lot de 10). Diamètre int. 10-11 mm	2			
2	78	Cristallisoir en verre borosilicaté 3.3. Capacité 1000 mL	5			
2	79	Cristallisoir en verre borosilicaté 3.3. Capacité 2000 mL	5			
2	80	Dispositif de distillation	5			
2	81	Dispositif de synthèse à reflux	0			
2	82	Bécher forme basse (250 mL)	10			
2	83	Bécher forme basse (400 mL)	10			
2	84	Bécher forme basse (1000 mL)	2			
2	85	Fiole jaugée en verre borosilicaté (250 mL)	2			
2	86	Fiole jaugée en verre borosilicaté (500 mL)	2			
2	87	Pipette jaugée (5 mL)	10			
2	88	Erlenmeyer standard (500 mL)	10			
2	89	Ampoule à décanter (100 mL)	10(0)			
2	90	Ampoule à décanter (250 mL)	8(0)			
2	91	Lot de 10 disques de papier filtre pour entonnoirs de BÜCHNER	0			

Fin

## II Répartition horaire des enseignements de chimie

### II.1 Approche théorique

Chapitres	Filières		PCSI-PC		PCSI-PSI		BCPST		MPSI		TSI	
	Cours	TD	Cours	TD	Cours	TD	Cours	TD	Cours	TD	Cours	TD
Chimie des solutions aqueuses					12H	4H						
Cinétique des systèmes chimiques					9H	4H						
Structure de la matière					9H	4H						
Chimie organique					14H	4H						
Thermodynamique des systèmes chimiques					0H	0H						

### II.2 Approche expérimentale

Activités	Filières				
	PCSI-PC	PCSI-PSI	BCPST	MPSI	TSI
TP					
TP-cours					
Simulations					