

Royaume du Maroc
Ministère de l'éducation nationale de l'enseignement supérieur de la
formation des cadres et de la recherche scientifique

CLASSES PRÉPARATOIRES AUX
GRANDES ÉCOLES
PROGRAMME DE CHIMIE
VOIE PCSI-PSI

Table des matières

Approche théorique PCSI-PSI

- 1 Chimie des solutions aqueuses**
 - 1.1 Description d'un système fermé en transformation chimique**
 - 1.2 Réactions acido-basiques**
 - 1.3 Réactions de complexation**
 - 1.4 Réactions de précipitation**
 - 1.5 Réactions d'oxydo-réduction**
 - 1.5.1 Équilibres d'oxydoréduction**
 - 1.5.2 Piles électrochimiques**
 - 1.5.3 Prévion d'une réaction d'oxydoréduction**
 - 1.5.4 Diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL**
- 2 Cinétique des systèmes chimiques**
 - 2.1 Notions générales, facteurs cinétiques**
 - 2.2 Mécanismes réactionnels en cinétique homogène**
- 3 Structure de la matière**
 - 3.1 Structure électronique de l'atome, quelques notions quantiques**
 - 3.2 Classification périodique**
 - 3.3 Structure électronique des molécules**
- 4 Chimie organique**
 - 4.1 Stéréochimie des molécules organiques**
 - 4.2 Analyses polarimétrique et spectroscopique**
 - 4.3 Mécanismes en chimie organique**
 - 4.4 Stratégie de synthèse en chimie organique**
- 5 Structure et organisation de la matière condensée**
 - 5.1 Généralités**
 - 5.2 Structures métalliques**
 - 5.3 Structures des corps composés ioniques et binaires**
 - 5.4 Cristaux covalents**
 - 5.5 Cristaux moléculaires**

Approche expérimentale PCSI-PSI

- 6 TP-cours**
 - 6.1 Dosage acide fort /base forte par pH-métrie (1 séance)**
 - 6.2 Dosage acide fort /base forte par conductimétrie (1 séance)**
 - 6.3 Effet tampon (1 séance)**
 - 6.4 Dosage rédox par potentiométrie (1 séance)**
 - 6.5 Méthodes physiques de suivi d'une cinétique chimique (2 séances)**
 - 6.6 Stéréochimie des molécules organiques (3 séances)**
 - 6.7 Utilisation de modèles cristallins (2 séances)**
 - 6.7.1 Généralités**
 - 6.7.2 Structures métalliques**
 - 6.7.3 Structures des corps composés ioniques et binaires**
- 7 Travaux pratiques**

Approche théorique PCSI-PSI

La révision des programmes de chimie des classes préparatoires s'inscrit dans le cadre d'une dynamique continue de modernisation et de rénovation sur les plans conceptuels et pédagogiques. Cette nouvelle réforme vise à garder un lien fort avec l'environnement international, sous ses aspects scientifiques technologiques et éducatifs, dans un contexte de mondialisation triomphante.

Ce programme attache une grande importance à l'instauration d'une continuité suffisante entre le programme de chimie des classes préparatoires et ceux des classes antérieures.

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 de 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 les notions fondamentaux dans le domaine des matériaux et de la synthèse organique. Ainsi les étudiants auront un niveau de base suffisant pour continuer leur formation ultérieure 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, ce nouveau programme de chimie confirme 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 classe de première année, de la filière PCSI-PC comprend cinq parties : la chimie des solutions aqueuses, la cinétique des systèmes chimiques, la structure de la matière, la chimie organique et la structure et organisation de la matière condensée.

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 :

- 1 Chimie des solutions aqueuses ;
- 2 Cinétique des systèmes chimiques ;
- 3 Structure de la matière ;
- 4 Chimie organique ;
- 5 Structure et organisation de la matière condensée.

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.

1. 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.

1.1 Description d'un système fermé en transformation chimique

| Programme | Commentaire |
|--|--|
| États de la matière : gaz, liquide, solide. Notion de phase. Transformations physique, chimique, nucléaire. Les transformations physiques: diagramme d'état (P, T). | Il s'agit de reconnaître la nature d'une transformation et de déterminer l'état physique d'une espèce chimique pour des conditions expérimentales données de P et T . |
| Système et constituants d'un système physico-chimique. Grandeurs intensives de composition d'une phase : concentrations molaires, fractions molaires, pressions partielles pour un mélange idéal de gaz parfaits. | Il s'agit de recenser les constituants physico-chimiques présents dans un système. Il s'agit de décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes. |
| Transformation d'un système chimique vers un état d'équilibre. Écriture conventionnelle de l'équation-bilan d'une réaction chimique. | On modélise la transformation par une ou plusieurs réactions chimiques. On rappelle brièvement, l'avancement ξ 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 $Q(\xi = \xi_{eq}) = K^\circ(T)$). |
| 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 ¹ . ¹ union internationale de chimie pure et appliquée |

1.2 Réactions acido-basiques

| Programme | Commentaire |
|---|---|
| Couple acide - base de BRONSTED. Couples acido-basiques de l'eau. Exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et nature – faible ou forte – des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, de la soude, l'ion hydrogénocarbonate, l'ammoniac. | On rappellera brièvement les notions suivantes, rencontrées dans les niveaux antérieurs : définition d'acide et base selon BRONSTED, échelle du pH, autoprotolyse de l'eau. Caractère ampholyte de l'eau. Il s'agit d'une introduction à partir d'exemples concrets. On se limitera aux espèces solubles. |
| 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 . | |
| Domaines de prédominance des espèces acido- | On présentera l'échelle de force d'acidité des acides |

| | |
|--|--|
| basiques en fonction du pH. | pour la même concentration. 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. |
| Prévision du caractère total de la réaction par évaluation de ΔpK_a . Règle du γ . | 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. |
| Cas où plusieurs réactions acide-base sont possibles, réaction prépondérante. | Seules sont envisagées les situations où une réaction prépondérante, permet de déterminer l'état final d'un système. On privilégiera l'utilisation des diagrammes pour valider le choix de la réaction mise en jeu. |
| Applications Calcul de pH des solutions suivantes : • solution d'un monoacide fort ; • solution d'un monoacide faible ; Réactions acide-base dans les cas suivants : • acide fort/base forte ; • acide faible/base forte. | 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. |

1.3 Réactions de complexation

| Programme | Commentaire |
|---|--|
| Couple donneur-accepteur de ligand. Constante d'équilibre de la réaction de dissociation : $ML_n = M^{n+} + nL^-$. Constante de formation. Domaines de prédominance du complexe et de l'ion libre en fonction de pL . Constante de formation globale. | 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. |

1.4 Réactions de précipitation

| Programme | Commentaire |
|---|--|
| Formation de précipités, produit de solubilité, solubilité et condition de précipitation. | L'étude sera menée en utilisant la comparaison entre le quotient de réaction à la constante de solubilité. On donne des exemples de sels totalement solubles (solubilité très élevée, avec ordre de grandeur) et des exemples de sels peu solubles. |
| Domaine d'existence d'un précipité. | On définit la frontière d'existence d'une espèce solide comme la limite d'apparition du solide. On utilise les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires. |
| Facteurs influençant la solubilité. | On évoque 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. On traite le cas d'un hydroxyde métallique amphotère en exercice. |

1.5 Réactions d'oxydoréduction

1.5.1 Équilibres d'oxydoréduction

| Programme | Commentaire |
|---|--|
| Couple redox Ox/Red. Nombre d'oxydation. Exemples usuels : nom, nature et formule des ions | On rappelle brièvement les notions suivantes, vue dans les classes antérieures : réaction d'oxydoréduction, oxydant, réducteur et couple |

| | |
|--|---|
| thiosulfate, permanganate, dichromate, hypochlorite, du peroxyde d'hydrogène. | redox. On prévoit les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique. |
| Couples redox de l'eau. | On précise 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. | On prévoit qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydoréduction. |

1.5.2 Piles électrochimiques

| Programme | Commentaire |
|--|--|
| Approche phénoménologique d'une pile électrochimique : existence d'un courant, déroulement d'une réaction chimique, polarité des électrodes, anode et cathode, force électromotrice. | Les piles électrochimiques sont aux programmes des classes antérieures, toutefois, on reprendra complètement leur étude. On utilise l'exemple de la pile Daniel pour expliquer le principe de fonctionnement. |
| Notion de potentiel d'électrode. Nécessité d'un potentiel origine : électrode standard à hydrogène. Autres électrodes de références. Potentiels standard. Formule de Nernst. | La formule de Nernst est admise. On tache de l'écrire dans différents cas de couples redox. |

1.5.3 Prévision d'une réaction d'oxydoréduction

| Programme | Commentaire |
|---|--|
| Calcul de la constante d'équilibre à partir des potentiels standard. Domaines de prédominance ou d'existence de l'oxydant et du réducteur en fonction du potentiel. Intérêt d'une échelle de potentiels standard pour la prévision des réactions d'oxydoréduction. Dismutation et médiamutation. | On exploite l'unicité du potentiel de la solution. |

1.5.4 Diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL

| Programme | Commentaire |
|---|---|
| Principe de construction des diagrammes potentiel-pH. Construction des diagrammes potentiel-pH de l'eau et du fer. Limite thermodynamique du domaine d'inertie électrochimique de l'eau. Lecture et utilisation des diagrammes potentiel-pH et potentiel-pL. | 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. |

2. II Cinétique des systèmes chimiques

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 sont traités en exercices ou lors de travaux pratiques.

2.1 Notions générales, facteurs cinétiques

| Programme | Commentaire |
|-----------|-------------|
|-----------|-------------|

| | |
|---|---|
| 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 : $v = 1/Vd\xi/dt$. | 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. |
| Facteurs cinétiques. | 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. |
| Définition d'un ordre | On souligne que l'ordre est une notion expérimentale. |
| Réaction avec ordre et coefficient de vitesse ¹ . Réaction sans ordre. Loi expérimentale d'ARRHENIUS, énergie d'activation. | |
| Lois de vitesse pour les réactions chimiques présentant un ordre zéro, un ou deux, ordre global, ordre apparent. | À l'occasion de travaux pratiques, on montre l'intérêt des méthodes différentielle et intégrale pour la détermination de l'ordre. |
| 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 stœchiométriques). On rappellera le temps de demi-vie d'un nucléide radioactif lors d'une transformation nucléaire. |
| ¹ nouvelle appellation de la constante de vitesse selon la recommandation de l'UICPA (union internationale de chimie pure et appliquée) | |

2.2 Mécanismes réactionnels en cinétique homogène

| Programme | Commentaire |
|---|--|
| Processus élémentaires, molécularité, profil réactionnel, intermédiaire réactionnel, état de transition. | 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. |
| 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. |
| Mécanismes en séquence ouverte (par stades). Étape cinétiquement déterminante. | On traite les exemples $SN1$, $SN2$, $E1$ et $E2$. 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. |
| Approche de la cinétique en réacteur ouvert Réacteur ouvert parfaitement agité continu fonctionnant en régime permanent, dans le cas où les débits volumiques d'entrée et de sortie sont égaux. | On exprimera la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit à l'aide d'un bilan de matière instantané. On établit la loi de vitesse à partir de mesures fournies. |

| | |
|-------------------|--|
| Temps de passage. | |
|-------------------|--|

3. 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.

3.1 Structure électronique de l'atome : quelques notions quantiques

| Programme | Commentaire |
|--|---|
| Atome, élément, isotopes, abondance isotopique. Électrons, protons, neutrons. Le noyau : nombres Z, A, isotopes. Masse d'un atome, masse molaire atomique : constante d'Avogadro, la mole. | Les structures de l'atome et du noyau, vues dans les classes antérieures, sont rappelées sommairement. On donne les ordres de grandeur de la taille d'un atome, des masses et des charges de l'électron et du noyau. |
| Spectres d'émission et d'absorption de l'atome d'hydrogène : constante de RYDBERG. Niveaux d'énergie électroniques : $E_n = -13,6/n^2$ (eV). | 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. |
| Dualité onde-particule pour la lumière et la matière. Relations de PLANCK-EINSTEIN et de LOUIS DE BROGLIE. | On évalue des ordres de grandeurs typiques intervenant dans des phénomènes quantiques. |
| Probabilité de présence d'un électron dans une région de l'espace. | On explique l'interprétation probabiliste associée à la fonction d'onde : approche qualitative. |
| Inégalité de Heisenberg spatial $\Delta p \Delta x \geq \hbar$. | |
| Existence de niveaux d'énergie quantifiés dans l'atome, dégénérescence de ces niveaux. Orbitale atomique. Définition des nombres quantiques n, l, m_l et m_s . Principe de Pauli. Configuration électronique d'un atome et d'un ion monoatomique : règles de remplissage des cases quantiques (Hund et Klechkowsky). Électrons de cœur et de valence. Préviation de la formule des ions monoatomiques d'un élément. | On se contente 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. |

3.2 Classification périodique

| Programme | Commentaire |
|--|--|
| Architecture et 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, acidobasicité et rédox. | On présente la classification périodique en 18 colonnes recommandée par l'UICPA. On relie la position d'un élément dans le tableau périodique à la configuration électronique et au nombre d'électrons de valence de l'atome correspondant. On dégage le lien entre ces propriétés et les électrons de valence. On signalera l'existence |

| | |
|--|---|
| | <p>d'autres échelles d'électronégativité : PAULING et ALRED-ROCHOW.</p> <p>On interprète la différence de valeur entre le rayon d'un atome et le rayon de ses ions.</p> <p>Cette rubrique s'appuie sur l'utilisation d'un logiciel ou d'une banque de données sur les éléments chimiques.</p> |
|--|---|

3.3 Structure électronique des molécules

| Programme | Commentaire |
|--|---|
| <p>Liaison covalente localisée. Ordres de grandeur de la longueur et de l'énergie d'une liaison covalente.</p> <p>Règle de l'octet.</p> | <p>Toute théorie de la liaison covalente est hors programme.</p> <p>On utilise des exemples, comme celui des radicaux libres, pour illustrer les limites de la règle de l'octet.</p> |
| <p>Schéma de Lewis de molécules et d'ions polyatomiques simples.</p> | <p>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.</p> |
| <p>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).</p> <p>Liaison polarisée.</p> <p>Molécule polaire.</p> <p>Moment dipolaire.</p> | <p>Les structures étudiées font intervenir les 18 premiers éléments chimiques, en plus du brome et de l'iode.</p> <p>On représente les structures de type AX_n, avec $n \leq 6$.</p> <p>On se limite aux formules AX_nE_m avec $n + m \leq 4$ et aux formules AX_5 et AX_6.</p> <p>On relie la structure géométrique d'une molécule à l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent.</p> |
| <p>Forces intermoléculaires</p> <p>Interactions de VAN DER WAALS.</p> <p>Liaison hydrogène.</p> | <p>On fournit des ordres de grandeur des énergies mises en jeu et on souligne les conséquences sur les propriétés physiques.</p> <p>On signale que la liaison hydrogène peut être aussi intramoléculaire.</p> |
| <p>Solvants moléculaires</p> <p>Caractère polaire (moment dipolaire). Pouvoir dissociant (permittivité relative).</p> <p>Cas du solvant protique.</p> <p>Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.</p> <p>Miscibilité de deux solvants. Principe d'une extraction par solvant.</p> | <p>On donnera les étapes de la technique d'extraction par solvant (La mise en contact du solvant avec la substance contenant le composé à extraire, la décantation...). On indiquera également que cette technique est très utilisée dans le cadre de la Chimie Verte (par exemple, pour l'extraction des huiles essentielles à partir de substances naturelles)</p> <p>On précisera également les critères pour le choix du solvant extracteur (non miscibilité avec le liquide contenant l'espèce chimique à extraire, la densité...)</p> |

4. Chimie organique

L'étude de cette partie vise l'initiation à la synthèse organique. La stéréoisomérisation 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 énoncera le postulat de Hammond dans le cadre d'un contrôle cinétique.

Les principes théoriques de la RMN et de la spectroscopie d'absorption IR sont hors programme. Des tables de données (fréquences IR, déplacements chimiques en RMN) sont utilisées pour la détermination de structures simples.)

4.1 Stéréochimie des molécules organiques

| Programme | Commentaire |
|---|--|
| Formule brute. Formules planes développées, semi-développées. | 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. |
| Représentation topologique en perspective cavalière et de NEWMAN. Isomérisie de constitution (isomérisie de chaîne, isomérisie de position, isomérisie de fonction). | 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. |

4.2 Analyses polarimétrique et spectroscopique

| Programme | Commentaire |
|---|---|
| Activité optique, pouvoir rotatoire. Loi de BIOT. Spectroscopies d'absorption UV-visible et IR : spectres caractéristiques, interprétations. Spectroscopie de la résonance magnétique nucléaire RMN : spectres RMN, notion de déplacement chimique et de constante de couplage, intégration des signaux. Structure fine des signaux. | On relie la valeur du pouvoir rotatoire d'un mélange de stéréoisomères à sa composition. Pour la spectroscopie IR, les bandes caractéristiques des principaux groupes fonctionnels seront présentées. On se limitera à la RMN du proton. Les facteurs agissant sur le déplacement chimique seront précisés. On se limitera aux couplages du premier ordre A_mX_p et AM_mX_p . |

4.3 Mécanismes en chimie organique

| Programme | Commentaire |
|--|---|
| Définitions : nucléophile, effets inductifs. Réactions de substitution nucléophile : mécanismes limites $SN1$ et $SN2$, propriétés cinétiques et stéréochimiques. Réactions d'élimination : mécanismes limites $E1$ et $E2$, propriétés cinétiques et stéréochimiques, régiosélectivité.. Addition nucléophile bimoléculaire $AdN2$, sur l'exemple des réactions opposant un organomagnésien mixte et un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone ; conditions opératoires. Compétitions substitution-élimination. Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique. Un modèle pour l'état de transition : le postulat de Hammond. | 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 limitera à la stabilisation des charges en présence d'un solvant polaire. La règle de Zaitsev n'est pas justifiée |

4.4 Stratégie de synthèse en chimie organique

| Programme | Commentaire |
|--|---|
| Structure et réactivité des organomagnésiens mixtes. Préparation d'un organomagnésien mixte à partir d'halogénoalcane et des alcynes terminaux. Intérêt. | On précisera l'intérêt des organométalliques dans la construction d'une chaîne carbonée. |
| Notion d'analyse rétrosynthétique. | Sur l'exemple d'une molécule simple (molécule cible), on expliquera le principe d'une analyse rétrosynthétique. |

5. Structure et organisation de la matière condensée

Il s'agit ici de donner un aperçu sur la structure des édifices chimiques cristallins en s'appuyant sur quelques exemples.

L'introduction des notions de base de ce paragraphe nécessite l'utilisation de modèles de réseaux cristallins.

Les structures métalliques et ioniques seront traitées en TP-cours.

5.1 Généralités

5.2 Structures métalliques

5.3 Structures des corps composés ioniques et binaires

5.4 Cristaux covalents

| Programme | Commentaire |
|---|---|
| Structure de type diamant et structure de type graphite | On donnera les valeurs de l'angle C-C-C et l'énergie de la liaison C-C pour justifier que le diamant est un composé dur et isolant électrique. On justifiera que le carbone graphite est conducteur électrique. |

5.5 Cristaux moléculaires

| Programme | Commentaire |
|--|-------------|
| Exemples de solides moléculaires : structure de la glace type diamant. | |

Approche expérimentale PCSI-PSI

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.

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 **H** (**H** de Hazard/danger) et les phrases **P** (prévention).

Les phrases **H** remplacent les anciennes phrases **R** et décrivent les risques d'une substance. Les phrases **P** (prévention) remplacent les anciennes phrases **S** et spécifient les mesures de sécurité qui doivent être suivies lors de la manipulation de ces substances.

Les activités expérimentales permettent l'acquisition de compétences spécifiques, ainsi que d'un réel savoir et savoir-faire dans le domaine des mesures, des incertitudes et des techniques associées : réalisation, analyse du protocole, choix des instruments de mesure, mesures, évaluation de la précision, validation et analyse critique des résultats obtenus.

Les étudiants doivent avoir conscience de la variabilité des résultats obtenus lors d'un processus de mesure, en connaître les origines, et comprendre et s'approprier ainsi les objectifs visés par l'évaluation des incertitudes. Ils détermineront ensuite ce qu'il faudrait faire pour améliorer la précision d'un résultat

En fin, il est essentiel que les notions sur les mesures et incertitudes diffusent dans chacun des thèmes du programme, théorique et expérimental, tout au long des deux années préparatoires et qu'elles soient régulièrement évaluées.

Le TP-cours intitulé " **Mesures et incertitudes**" traité dans le programme de physique explicite les notions exigibles sur le thème « mesures et incertitudes ».

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

6. 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. Discussion 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.

6.1 Dosage acide fort /base forte par pH-métrie (1 séance)

| Programme | Commentaire |
|--|--|
| Notion de dosage : réaction quasi-totale. Tracé de la courbe de dosage. | Le principe de fonctionnement d'une électrode de verre est hors programme. 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. |

6.2 Dosage acide fort /base forte par conductimétrie (1 séance)

| Programme | Commentaire |
|---|--|
| 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. |
|--|--|

6.3 Effet tampon (1 séance)

| Programme | Commentaire |
|---|--|
| 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. |

6.4 Dosage rédox par potentiométrie (1 séance)

| Programme | Commentaire |
|---|---|
| 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. |

6.5 Méthodes physiques de suivi d'une cinétique chimique (2 séances)

| Programme | Commentaire |
|-------------------------------|---|
| 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. |

6.6 Stéréochimie des molécules organiques (3 séances)

| Programme | Commentaire |
|---|--|
| Représentation de la structure spatiale d'une molécule. 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. | Le but est d'utiliser les modèles moléculaires en vue de représenter les molécules organiques dans l'espace. |

| | |
|---|--|
| <p>Diastéréoisomérisation.</p> <p>Diastéréoisomérisation due à une liaison C = C (configuration Z et E).</p> <p>Diastéréoisomérisation dans des composés possédant plusieurs atomes de carbone Asymétriques :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Deux atomes de C* différemment substitués, • Deux atomes de C* identiquement substitués. | |
|---|--|

6.7 Utilisation de modèles cristallins (2 séances)

6.7.1 Généralités

| Programme | Commentaire |
|---|---|
| Interprétation de la cohésion des cristaux : liaisons métallique, covalente et ionique, liaisons intermoléculaires. | Ce paragraphe est une courte introduction où on présente l'état cristallin comme un cas particulier de l'état solide. |
| Définitions : réseau, nœud, motif, maille élémentaire. Nombre de motifs, masse volumique, compacité et coordinence. | Les réseaux de BRAVAIS ne sont pas au programme. On présentera le modèle des sphères dures. On montrera le calcul de ces grandeurs dans le cas général. |

6.7.2 Structures métalliques

| Programme | Commentaire |
|---|---|
| Empilements compacts : empilement hexagonal compact ABABAB . . . , empilement cubique à faces centrées ABCABC . . . | Il existe plusieurs façons d'empiler des sphères identiques de rayon R, afin d'occuper un minimum d'espace. On examinera ici les deux façons les plus courantes : hc et cfc. On déterminera la coordinence. On calculera le(s) paramètre(s) de la maille et la compacité dans les deux cas hc et cfc ainsi que le rapport c/a dans la structure hc. |
| Empilements non compacts : structure cubique simple (cs), structure cubique centrée (cc). | On présentera chaque structure à l'aide de la maille élémentaire et on calculera le paramètre de la maille, le nombre de motifs par maille ainsi que la compacité et la masse volumique. |
| Sites cristallographiques : site cubique, site octaédrique, site tétraédrique. | Il est possible d'utiliser un logiciel pour visualiser les sites. On déterminera la coordinence de chaque type de site ainsi que le rayon de la sphère qu'on peut y introduire. On donnera le nombre et la position des sites octaédriques, et des sites tétraédriques dans le cas cfc. |
| Alliages d'insertion et de substitution. Condition de stabilité. | On traitera un exemple de variété allotropique en exercice. |

6.7.3 Structures des corps composés ioniques et binaires

| Programme | Commentaire |
|--|--|
| Structure de type chlorure de césium CsCl, structure de type chlorure de sodium NaCl, structure de type blende (variété cubique du ZnS), structure de type fluorine (fluorure de calcium CaF ₂). | On présentera chaque structure et calculera la coordinence, la compacité ainsi que le nombre de motifs par maille. On expliquera la stabilité de la structure en donnant la condition sur les rayons des cations et des anions. On donnera des exemples de composés cristallisant dans chaque type de structure. |

7. Travaux pratiques

Les thèmes des travaux pratiques, dont le programme fixe le nombre et les thèmes, ne sont pas exigibles. Leurs contenus et leur progression sont entièrement fixés par l'enseignant.

Compte-rendu

Il est impératif d'exiger de l'élève la rédaction d'un compte-rendu pendant une séance de travaux pratiques. Cette aptitude constitue un des objectifs de la formation scientifique. Les activités expérimentales sont aussi l'occasion de travailler l'expression orale lors d'un point de situation ou d'une synthèse finale par exemple. Le but est de bien préparer les élèves de CPGE à la présentation des travaux et projets qu'ils auront à conduire et à exposer au cours de leur formation en école d'ingénieur et, plus généralement, dans le cadre de leur métier de chercheur ou d'ingénieur.

La structure d'un compte-rendu de travaux pratiques comprend : un titre, une introduction, une partie théorique, une partie de mise en œuvre, les résultats, leur interprétation et une conclusion.

D'autre part, les différentes activités pratiques doivent être couronnées par l'évaluation des capacités et compétences expérimentales.

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.

| TP N° | Titre du TP |
|-------|---|
| 1 | Initiation aux TP de Chimie. Prévention des risques chimiques, électrique et optique. Règles de sécurité au laboratoire, pictogrammes de sécurité pour les produits chimiques, phrases H et P. Impact environnemental : traitement et rejet des espèces chimiques. Préparation des solutions en chimie, dilution d'une solution concentrée, mise en solution d'un solide. Présentation de la valeur numérique d'un résultat expérimental ; Chiffres significatifs, erreurs et incertitudes. |
| 2 | Étude cinétique d'une réaction chimique par spectrophotométrie. |
| 3 | Détermination de l'ordre d'une réaction chimique ; effet de la température, énergie d'activation. |
| 4 | Étude cinétique de l'hydratation du saccharose par polarimétrie. |
| 5 | Détermination de l'ordre partiel par rapport à un réactif. |
| 6 | Extraction et caractérisation d'une huile essentielle. |
| 7 | Déshydratation du cyclohexanol. |
| 8 | Détermination calorimétrique d'une enthalpie de réaction. |
| 9 | Complexométrie (détermination de la dureté d'une eau ou pouvoir complexant). |
| 10 | Dosage pH-métrique et conductimétrique acide faible / base forte (degré d'acidité d'un vinaigre, vitamine C, ...). |
| 11 | Dosage pH-métrique et conductimétrique d'un polyacide par une base forte (H ₃ PO ₄ d'un soda, jus d'orange, jus de citron ...). |
| 12 | Étude d'une réaction de précipitation (BaSO ₄ , AgCl, PbSO ₄ , ...). |
| 13 | Dosage potentiométrique. |
| 14 | Dosage iodométrique de l'eau de Javel. |
| 15 | Extraction liquide-liquide par lavage et décantation ; Caractérisation des groupes fonctionnels ; Chromatographie sur couche mince et sur colonne. |
| 16 | Préparation d'un éther. |
| 17 | Oxydation d'un alcool. |
| 18 | Synthèse d'un dérivé halogéné. |

III Simulations

| | |
|---|--|
| 1 | Orbitales atomiques. |
| 2 | Exploitation d'une banque de données sur les éléments chimiques. |
| 3 | Cinétique chimique et mécanisme réactionnel. |