

**Programme**

**de**

**sciences physiques et chimiques**

**fondamentales et appliquées**

**en**

**C.P.G.E. T.S.I.**

***(classe préparatoire aux grandes écoles***

***technologie et sciences industrielles)***

**deuxième année**

## **PROGRAMME DE CHIMIE**

*L'enseignement de la chimie dans la classe de TSI deuxième année s'inscrit dans la continuité de l'enseignement de TSI première année. Il vise à faire acquérir des connaissances et des savoir-faire tant expérimentaux que théoriques, afin que les futurs ingénieurs, chercheurs ou enseignants soient initiés à une véritable attitude scientifique.*

*Les principes directeurs du programme de TSI première année sont conservés : promotion de l'approche expérimentale par l'introduction de TP-Cours, de la compréhension du phénomène chimique étudié, et réduction significative du recours à la technicité calculatoire nécessaire à la résolution des exercices et problèmes.*

*Un autre objectif est de faire prendre conscience aux étudiants que la chimie participe au développement des sciences et débouche sur d'importantes réalisations industrielles. Chaque fois que cela est possible, on présente les applications pratiques des notions abordées.*

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

*Les TP-cours sont mis en place pour favoriser l'acquisition de connaissances dans le cadre d'un travail interactif : au tableau et sur la paillasse de démonstration pour le professeur, au tableau et sur le poste de TP pour l'étudiant. Leur durée est limitée à 2 heures prises sur la plage horaire des séances de TP. Le contenu des TP reste, dans un cadre plus souple, de la responsabilité et de la liberté pédagogique du professeur. Chaque rubrique de TP-Cours correspond à un thème ; chaque thème correspond à une ou plusieurs séances de deux heures, le choix du découpage d'un thème relevant de l'initiative pédagogique du professeur.*

*Les pratiques d'évaluation impliquent la connaissance du programme des deux années. Elles doivent être cohérentes avec l'esprit du programme de la filière TSI : limiter la technicité et la longueur des calculs, être proches des réalités expérimentales ou technologiques et des applications pratiques. Les connaissances exigibles sont strictement limitées à la partie théorique du programme et aux TP-cours.*

# I. APPROCHE THÉORIQUE.

## A. THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES CHIMIQUES.

Le programme est développé en relation avec le programme de thermodynamique physique sur les changements d'états. On ne fait aucun autre développement sur l'enthalpie libre que ceux permettant d'établir l'expression de l'affinité chimique et de calculer les constantes d'équilibre à partir des grandeurs standard tabulées. L'affinité chimique est privilégiée pour énoncer la condition d'équilibre chimique et prévoir le sens des déplacements et ruptures d'équilibres chimiques.

### Programme

### Commentaires

#### 1. Enthalpie libre et potentiel chimique.

Définition de la fonction d'état enthalpie libre  $G$ .

On montre le rôle de potentiel thermodynamique joué par  $G$  lors de transformations monothermes-monobares pour lesquelles le système est en équilibre sur le plan thermique et mécanique dans les états initial et final.

Différentielle de  $G$  pour un corps pur ou un mélange. Potentiel chimique.

On se limite aux systèmes décrits par les variables  $T$ ,  $P$  et  $n_i$ .

Relation  $G = \sum_i n_i \mu_i$ .

La démonstration n'est pas exigible ; l'identité de Gibbs-Duhem est hors programme.

Expression du potentiel chimique :

- pour un gaz parfait ;
- pour les constituants d'un mélange idéal de gaz parfaits ;
- pour un corps pur condensé ;
- pour le solvant et les solutés d'une solution aqueuse idéale diluée.

L'expression du potentiel chimique n'est établie que dans le cas du gaz parfait. Dans les autres cas, les expressions sont admises

Le calcul de la création d'entropie par mixage est hors programme.

On néglige l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un corps en phase condensée, en cohérence avec les approximations faites dans le programme de Physique de première année.

Potentiel chimique standard et activité.

Aucune question ne peut porter sur la notion d'activité qui ne sert ici qu'à donner une forme unitaire à l'expression des potentiels chimiques.

Les systèmes non idéaux sont hors programme, de même que la notion de coefficient d'activité. Les lois de Raoult et de Henry sont hors programme.

Condition d'équilibre d'un constituant sous plusieurs phases.

Cette étude est l'occasion de revoir le diagramme des états du corps pur qui a été vu dans le cours de Physique de première année. La formule de Clapeyron est hors programme.

#### 2. Grandeurs standard

##### 2.1. Grandeurs standard relatives à un constituant $i$

Enthalpie molaire standard  $H_{m,i}^0$ .

Entropie molaire standard  $S_{m,i}^0$  (ou  $S_i^0$ ).

Potentiel chimique standard  $\mu_i^0$ .

Capacité thermique molaire standard à pression constante  $C_{pm,i}^0$  (ou  $C_{p,i}^0$ ).

Aux grandeurs molaires standard introduites en première année, on ajoute les grandeurs  $S_{m,i}^0$  et  $m_i^0$ .

##### 2.2. Grandeurs standard de réaction

Enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^0$ .

Les enthalpies standard de dissociation de liaison, d'ionisation, d'attachement électronique et réticulaire sont hors programme.

Enthalpie standard  $\Delta_f H_i^0$  de formation d'un constituant.

On donne la relation entre  $D_r H^0$  et les  $D_f H_i^0$ .

Entropie standard de réaction  $\Delta_r S^0$ .  
Enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^0$ .

Relations entre ces grandeurs :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

$$\frac{d \Delta_r G^0}{dT} = - \Delta_r S^0$$

$$\frac{d}{dT} \left[ \frac{\Delta_r G^0}{T} \right] = - \frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

Variations de  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  avec la température.

Discontinuités de  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  lors du changement d'état physique d'une espèce figurant dans l'équation de réaction.

### 3. Affinité chimique ; évolution et équilibre chimique.

#### 3.1 Affinité chimique.

Définition ; relation  $A = - \sum_i \nu_i \mu_i$ .

Lien avec la production d'entropie par la réaction ; critère thermodynamique d'évolution spontanée d'un système :  $A < 0$ .

Expression de l'affinité chimique en fonction de l'enthalpie libre standard de réaction et du quotient réactionnel Q.

#### 3.2. Condition d'équilibre chimique.

Condition d'équilibre chimique :  $A = 0$ .

Relation de Gulberg et Waage (ou loi de l'équilibre ou encore loi d'action des masses).

Constante d'équilibre thermodynamique  $K^0(T)$ .

Expression de l'affinité chimique en fonction de Q et de  $K^0(T)$ .

Variation de la constante d'équilibre  $K^0(T)$  avec la température : relation de Van't Hoff.

#### 3.3. Lois de déplacement des équilibres

Influence de la température à pression constante : loi de Van't Hoff.

Influence de la pression à température constante : loi de Le Châtelier.

### 4. Oxydo-réduction en phase « sèche ».

Construction et utilisation des diagrammes d'Ellingham. Application à la pyrometallurgie du zinc.

*On fait le lien entre le signe de  $\Delta_r S^0$  et celui de la somme des nombres stoechiométriques algébriques des espèces gazeuses.*

*Les calculs se limitent au cas où les  $C_{pm}^0$  sont indépendantes de la température.*

*L'évolution spontanée du système s'accompagne d'une création d'entropie.*

*La démonstration de la loi de Gulberg et Waage n'est pas exigible.*

*On n'introduit pas d'autre constante d'équilibre que  $K^0(T)$ , également notée  $K(T)$ .*

*Par définition de  $K^0$ ,  $\Delta_r G^0(T) = - RT \ln K^0(T)$ .*

*On justifie la règle énoncée en première année donnant le sens de relaxation d'un système : « Q évolue vers  $K^0(T)$  ».*

*On insiste sur la distinction entre déplacement et rupture d'équilibre. La règle des phases de Gibbs et la notion de variance sont hors programme.*

*L'effet de l'introduction d'un constituant actif ou inerte est hors programme.*

*Cette question ne peut pas faire l'objet de question de cours aux concours.*

*On ne développe pas la technologie des fours type haut-fourneau.*

## **B. DIAGRAMMES POTENTIEL - pH.**

*On insiste davantage sur l'utilisation des diagrammes que sur le détail de leur construction.*

*Lors des épreuves, on fournira aux candidats les données thermodynamiques nécessaires pour l'interprétation des phénomènes.*

### **Programme**

### **Commentaires**

#### **1. Équilibres de précipitation**

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

Domaine d'existence d'un précipité.

Influence du pH sur la précipitation.

*La condition de précipitation est issue de la comparaison du quotient de réaction à la constante de solubilité.*

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

*On rencontre, en TP ou TD, le cas d'un hydroxyde métallique amphotère.*

*L'étude des réactions de complexation est hors programme.*

#### **2. Oxydo-réduction en solution aqueuse**

Relation entre l'affinité d'une réaction d'oxydo-réduction et les potentiels redox des deux couples.

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

Utilisation des diagrammes potentiel - pH.

Application à l'hydrométallurgie du zinc.

*Cette relation est donnée sans démonstration.*

*On indique la relation :  $\Delta_r G^0 = -n F E^0$*

*La construction complète de tout autre diagramme potentiel - pH ne peut être exigée. On interprète en travaux dirigés le diagramme potentiel-pH du cuivre.*

*L'étude de la corrosion est hors programme.*

## II. APPROCHE EXPÉRIMENTALE

Les thèmes de seconde année reprennent ceux décrits en première année, en les approfondissant. Seul le thème des diagrammes potentiel-pH est ajouté.

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

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

L'utilisation de logiciels de simulation permet de compléter les études expérimentales. La simulation n'a d'intérêt que dans la mesure où elle est confrontée à l'expérience.

Aucune connaissance spécifique sur les appareils (réglage, standardisation) et sur la constitution des électrodes utilisées n'est exigible. En particulier, le principe et la description de l'électrode indicatrice du pH et de l'électrode de référence sont hors programme.

### A. TP-COURS.

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

#### Programme

#### Commentaire

#### 1. TP-cours 1 : Méthodes de dosages volumétriques

Notion de dosage : réaction quasi-totale.  
Point équivalent, détermination d'une concentration.

L'objectif est d'approfondir les connaissances de première année en diversifiant les exemples : réactions acido-basiques, de précipitation, et d'oxydo-réduction.

L'indicateur coloré adapté à chaque dosage est fourni. Aucune question ne peut porter sur les indicateurs.

#### 2. TP-cours 2 : Détermination de constantes thermodynamiques en solution aqueuse par potentiométrie ou pH-métrie.

Principe des méthodes potentiométriques : mise en œuvre d'une pile.

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

Exploitation pour le calcul de constantes thermodynamiques : potentiel standard, constante de solubilité, constante d'acidité.

L'utilisation d'une carte d'acquisition et les outils numériques aident au tracé des courbes, et à la détermination graphique des points particuliers.

### B. TRAVAUX PRATIQUES

Le contenu et l'organisation des séances de travaux pratiques relèvent de l'initiative pédagogique du professeur. Les thèmes étudiés en seconde année reprennent ceux abordés en première année en les approfondissant (voir thèmes de la partie expérimentale de première année). Seul le thème des diagrammes potentiel - pH est ajouté.

***Matériel nécessaire à l'acquisition des connaissances et savoir-faire :***

***Matériel :***

*pH-mètre ;  
millivoltmètre ;  
électrode indicatrice du pH ;  
électrodes d'argent et de platine ;  
électrode de référence ;  
conductimètre ;  
verrerie courante de laboratoire ;  
balance électronique ;  
ordinateur ;  
carte d'acquisition.*

***Outils logiciels :***

*base de données sur la classification périodique ;  
logiciel de visualisation de modèles cristallins ;  
logiciel de simulation de réactions chimiques en solution aqueuses ;  
outils de régression linéaire et de modélisation.*