

Projet de
programme de
sciences physiques et chimiques
fondamentales et appliquées
en C.P.G.E.
(classe préparatoire aux grandes écoles)
technologie et sciences de l'ingénieur
(T.S.I.) première année.

PROGRAMME DE CHIMIE

L'enseignement de la chimie vise à faire acquérir à des étudiants qui n'ont pas pratiqué cette science dans le cycle terminal de leurs filières d'origine des connaissances et des savoir-faire tant expérimentaux que théoriques, afin que les futurs ingénieurs, chercheurs ou enseignants soient initiés à une véritable attitude scientifique. Les spécificités de cette démarche (approche expérimentale, raisonnement qualitatif ou par analogie, modélisation) sont soulignées. Les travaux pratiques et les TP-cours, sont les temps forts de cet enseignement. Le découpage en une approche théorique et une partie fondée sur les TP-cours prend acte du fait que les travaux pratiques représentent une part importante de l'horaire de chimie de la classe.

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 programme forme un ensemble cohérent réparti sur les deux années. La démarche expérimentale qui s'inscrit dans la continuité du cycle terminal du lycée doit être privilégiée. La réflexion sur les phénomènes doit primer sur toute dérive calculatoire. Les exercices qui ne font place qu'à l'application des mathématiques doivent être bannis.

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

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.

Le programme, dans son approche théorique, est soigneusement articulé et abondamment commenté, afin de bien délimiter les connaissances exigibles. Sa longueur ne présume en rien de sa lourdeur, bien au contraire.

Les pratiques d'évaluation impliquent la connaissance de tout le programme. Elles doivent limiter la technicité et la longueur des calculs, et 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. Les thèmes des TP n'étant que des propositions, ils ne correspondent pas à des connaissances ou à des savoir-faire exigibles.

PREMIÈRE PARTIE

I APPROCHE THÉORIQUE

A) Architecture de la matière

Historiquement, la classification périodique émerge du constat des analogies entre les propriétés chimiques, aujourd'hui complété par celui des analogies entre propriétés atomiques.

Dans la partie I, on accède à la configuration électronique des atomes et les propriétés chimiques sont reliées aux électrons de valence.

Programme

Commentaires

1 - De la structure électronique de l'atome à la classification périodique

a) L'atome

Electrons, protons, neutrons

Le noyau : nombres Z et A, isotopes

Notion d'élément chimique.

La mole ; constante d'Avogadro, masse molaire atomique

b) Classification périodique des éléments.

Interprétation du spectre de l'hydrogène ; quantification de l'énergie ; constante de Rydberg ; Niveaux d'énergie électroniques :

$$E_n/eV = -13,6/n^2.$$

Existence de niveaux d'énergie quantifiés dans l'atome

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 Klechkowski).

Électrons de cœur, électrons de valence.

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

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

Périodicité des propriétés.

Évolution de quelques propriétés atomiques : énergie d'ionisation, rayons atomiques, électronégativité de Pauling.

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

c) Les ions

Définition, charges, exemples d'ions simples et d'ions complexes.

Pour les ions simples des colonnes I, II et VII, on fait le lien avec la position de l'élément dans la classification périodique.

2 - Structure électronique des molécules

Liaison covalente localisée : règle de l'octet.

Toute théorie de la liaison covalente est hors programme.

Des exemples montrent les limites de la règle de l'octet.

Formules de Lewis de molécules et d'ions poly-atomiques simples.

Les structures étudiées ne font intervenir aucun élément chimique au-delà de l'argon, à l'exception du brome et de l'iode.

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.

3 – La réaction chimique

Équation bilan, coefficients stoechiométriques, avancement d'une réaction, avancement maximum, taux d'avancement.

Les coefficients stoechiométriques sont des nombres sans dimension ; on insiste sur l'absence de lien entre les coefficients stoechiométriques et les quantités initiales.

Notion d'équilibre chimique.

4 – L'état solide cristallin

Exemples de cristaux métalliques, ioniques, covalents et moléculaires.

On présente la structure cristalline comme un cas particulier de l'état solide.

Il s'agit ici de donner un aperçu rapide de la structure des édifices chimiques cristallins, en s'appuyant sur un exemple de chaque type de cristal, et d'indiquer la formule chimique qui représente le solide dans une équation bilan.

Toute théorie concernant les types de liaisons rencontrés dans les solides est hors programme ainsi que tout calcul de cristallographie.

DEUXIÈME PARTIE

II APPROCHE THÉORIQUE (DEUXIÈME PARTIE)

B) Réactions en solutions

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

L'objectif du programme est de fournir les bases nécessaires à la compréhension des réactions en solution aqueuse en mettant l'accent sur les réactions acido-basiques et les processus d'oxydoréduction.

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

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

L'étude des réactions de précipitation et de complexation n'est pas abordée.

Programme	Commentaires
1. Évolution d'un système chimique vers un état d'équilibre. Loi de l'équilibre chimique.	<i>Ce paragraphe est une introduction à traiter brièvement : les notions sont établies et précisées en seconde année. L'enthalpie libre et l'affinité chimique sont hors programme en première année.</i>
Expression du quotient de réaction Q . Activité d'une espèce chimique.	<i>L'évolution d'un système chimique (qu'on relie à l'avancement) est associée à la variation de son quotient de réaction Q. Pour chaque cas, on affirme l'expression de l'activité qui tient compte de l'état physique de l'espèce considérée. La loi d'évolution est admise sous la forme suivante : le système évolue de façon que le quotient de réaction Q tend vers une valeur K^0 qui ne dépend que de la température pour une réaction donnée. À l'équilibre chimique, $Q = K^0$.</i>
Constante thermodynamique (constante d'équilibre) $K^0(T)$.	
Notion d'état d'équilibre chimique. Cas des réactions totales ou nulles.	
2 – L'eau liquide et l'eau solvant	
Propriétés de l'eau liquide ; paramètres caractérisant l'eau en tant que solvant polaire ionisé et ionisant ; dissolution ; hydratation ; produit ionique de l'eau.	
3 – Réactions acido-basiques	
3 -1 Équilibres acido-basiques.	<i>Il s'agit d'une introduction à partir d'exemples concrets, destinée à faire acquérir aux étudiants un peu de culture chimique.</i>
Couple acide-base.	
Couples acido-basiques de l'eau.	<i>L'usage distingue les acides forts et les acides faibles, ainsi que les bases fortes et les bases faibles.</i>
Réaction acido-basique par transfert de proton entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.	
Constante d'acidité d'un couple en solution aqueuse, pK_a	<i>On se limite aux espèces solubles.</i>
Domaines de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH.	
Classification des couples acide/base.	

3 -2 Préviation des réactions acido-basiques

Calcul de la constante d'équilibre d'une réaction acide-base à partir des pK_a ; prévision du caractère total ou nul de la réaction par évaluation de ΔpK_a . Règle du γ .

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

pH d'une solution d'un acide fort, d'une base forte, d'un acide faible, d'une base faible.

4. Oxydoréduction.

4.1 Équilibres d'oxydo-réduction.

Couple oxydant-réducteur.

Couples oxydant-réducteur de l'eau.

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

4.2 Piles électrochimiques.

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

Notion de potentiel d'électrode.

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

Potentiels standard.

Formule de Nernst.

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

4.3 Préviation d'une réaction d'oxydo-réduction.

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

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

Règle du γ .

À l'aide de quelques exemples, on dégage un critère thermodynamique opérationnel simple (écart de pK_a d'au moins 4) qui permet de considérer la réaction comme quantitative dans un sens précis.

La réflexion sur les phénomènes est privilégiée, on évite tout calcul excessif en se limitant à des situations où une réaction, la réaction prépondérante, permet simplement de déterminer l'état final d'un système.

Tout autre calcul de pH est hors programme.

Seule la méthode de la réaction prépondérante est exigible.

On rapproche cette étude de celle des réactions acide-base

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

La formule de Nernst est admise.

On se limite aux espèces dissoutes.

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

C) 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 pertinence du bilan enthalpique pour accéder aux effets thermiques en réacteur isobare,
- apprendre à calculer l'enthalpie standard de réaction pour une température quelconque.

Programme

Commentaires

1. Modèles de transformation.

Réacteurs isobares, réacteurs isothermes ou adiabatiques. Chaleur reçue lors d'une évolution isobare.

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

2. Grandeurs standard de réaction.

État standard et grandeurs molaires standard d'un constituant pur.

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

Grandeur standard $\Delta_r H^0(T)$ de réaction chimique.

On ne se préoccupe pas dans un premier temps d'utiliser des tables de grandeurs standard : les grandeurs $\Delta_r H^0(T)$ nécessaires aux applications sont simplement données.

Signe de $\Delta_r H^0(T)$: définition d'une réaction endothermique ou exothermique.

Effets thermiques en réacteur isobare :

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

chaleur reçue (ou transfert thermique) Q en réacteur isobare isotherme :

relation $\Delta H = Q = \xi \Delta_r H^0$.

Variation de température en réacteur adiabatique isobare : bilan enthalpique et échauffement du réacteur siège d'une réaction exothermique.

On traite en travaux dirigés l'exemple d'une transformation isobare rapide (température de flamme) en insistant sur le fait que la démarche (bilan enthalpique en réacteur isobare adiabatique) est identique à celle qui traduit le bilan enthalpique dans un calorimètre isobare.

On se limite au cas où les $C_{p,m}$ sont indépendants de la température et on admet l'additivité des capacités thermiques isobares des constituants gazeux du mélange.

3. Utilisation des tables de grandeurs thermodynamiques standard.

Enthalpie standard de formation d'un corps pur ; état standard de référence.

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

Variation de $\Delta_r H^0$ avec la température (relation de Kirchhoff) en l'absence de changement d'état.

On se limite au cas où $\Delta_r C_p^0$ est indépendant de la température.

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

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

Enthalpies de changement d'état (ou chaleurs latentes) : fusion, vaporisation et sublimation

III APPROCHE EXPÉRIMENTALE (DEUXIÈME PARTIE)

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.

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.

Toute étude systématique des équations des courbes de dosage en fonction du volume versé est hors programme. Si les équations de ces courbes sont nécessaires, elles doivent être données.

A. TP-COURS.

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

Programme

Commentaire

TP-cours : Suivi d'un dosage acido-basique par conductimétrie.

Principe des méthodes conductimétriques.

Notion de dosage : réaction quasi-totale

Tracé de la courbe de dosage.

Détermination et exploitation de l'équivalence pour le calcul d'une concentration.

Ce TP-cours est traité en continuité avec le cours de physique. Il s'agit essentiellement d'utiliser la relation entre la conductivité de la solution et la résistance d'une portion de cette solution, pour fonder le principe des mesures en conductimétrie.

TP-cours : Suivi d'un dosage par pH-métrie

Tracé de la courbe d'évolution du pH lors du dosage.

Détermination et exploitation de l'équivalence pour le calcul d'une concentration.

Indicateurs colorés. Application au dosage par colorimétrie.

On se limite aux situations où l'espèce titrante est forte.

TP-cours : Suivi d'un dosage par potentiométrie.

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

Exploitation de la courbe de dosage pour le calcul de constantes thermodynamiques : potentiels standard .

Il s'agit de montrer que seules des réactions dont la constante d'équilibre est suffisamment grande peuvent donner lieu à un dosage.

On explicite sur un schéma le principe de la pile utilisée. L'utilisation d'une carte d'acquisition et les outils numériques peuvent aider au tracé de la courbe de dosage et à la détermination graphique des points particuliers.

TP-cours : Mesure d'une enthalpie standard de réaction.

Réalisation d'une transformation chimique en réacteur adiabatique isobare (calorimètre).

Bilan enthalpique.

On revient sur la distinction entre la transformation chimique et l'équation de réaction et on explicite le bilan enthalpique; on admet l'additivité des capacités thermiques isobares des constituants de la solution diluée.

B. TRAVAUX PRATIQUES

Les thèmes de travaux pratiques ne sont que des propositions ; les sujets, le contenu et l'organisation des séances relèvent de l'initiative pédagogique du professeur. Les thèmes, méthodes et montages mentionnés ici ne sont donc pas exigibles.

Thèmes

Présentation et utilisation du matériel et de la verrerie du laboratoire de chimie.

Cette séance de TP donne aux étudiants l'occasion de réaliser quelques manipulations (dilution, dissolution, ...) et d'observer quelques caractéristiques de réactions simples (thermiques, cinétiques, de précipitation, ...).

Méthodes de dosage volumétrique à l'aide d'indicateurs colorés.

Réactions de précipitation; dosages par précipitation.

Détermination de constantes thermodynamiques en solution aqueuse : constante d'acidité, potentiels standard.

Étude cinétique d'une réaction.

Annexe : matériel et supports logiciels

La liste explicite le matériel et les outils logiciels qui permettent la mise en œuvre du programme.

Matériel :

PH-mètre

Millivoltmètre

Électrode indicatrice du pH.

Électrodes d'argent et de platine.

Électrode de référence.

Conductimètre.

Bain thermostatique.

Verrerie courante de laboratoire.

Balance électronique.

Modèles cristallins.

Outils logiciels

Base de données sur la classification périodique.

Logiciel de visualisation de modèles cristallins.

Logiciel de simulation de réactions chimiques en solution aqueuse.

Outils de régression linéaire et de modélisation.