

Les programmes expérimentaux de chimie dans l'enseignement secondaire

La Commission d'étude pour l'enseignement de la physique, de la chimie et de la technologie, présidée par le Professeur Lagarrigue, a mis au point des programmes de sciences physiques qui sont en cours d'expérimentation.

Un programme de seconde a été expérimenté en 1972-1973 dans quelques établissements (Douai, Montgeron, etc...). Ce programme a été modifié et l'expérimentation doit en 1973-1974 être étendue à la quasi-totalité des classes de l'Académie de Grenoble. Au cours de la même année, les programmes de première seront expérimentés dans les établissements où ont déjà été enseignés les nouveaux programmes de seconde.

A la fin de l'année scolaire l'examen des difficultés auxquelles se seront heurtés les enseignants conduira à des modifications de ces programmes.

La Société Chimique de France a discuté dans sa réunion annuelle à Marseille des travaux de la Commission Lagarrigue à la suite de l'exposé de M. Viovy. Plusieurs membres de la Société Chimique font partie de la Commission Lagarrigue et participent activement à l'élaboration des programmes. De plus des Sections régionales de la Société Chimique ont apporté à la Commission de réforme un précieux concours par leurs suggestions diverses.

En portant maintenant à la connaissance des chimistes le contenu des programmes nous espérons recueillir des avis sur ces programmes et leurs commentaires. Ces avis nous sont précieux tant pour nous aider à infléchir la direction que nous avons prise que pour nous amener à réviser certaines des options que nous sommes en train de prendre quant aux programmes de terminale.

L'élaboration de ces derniers va commencer. Dès à présent il a été décidé d'y inclure des considérations d'énergétique (interactions diverses) ainsi que l'étude de quelques équilibres. Ces programmes seront soumis, bien évidemment, à des expérimentations successives.

Vous pouvez adresser vos remarques et vos suggestions à l'un des membres de la Commission Lagarrigue que vous connaissez, à M. Guillaumont, Secrétaire de la Division de l'enseignement de la chimie, ou au signataire qui transmettra au Groupe de travail de chimie chargé de l'élaboration des projets de programmes.

M. Fayard.

E.N.S.C.P. 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris.

Programme des classes de seconde

Ce programme, expérimental en 1973-1974, représente 60 heures de cours réparties de la façon suivante :

1^{re} partie (26 heures) : Structure et réactions chimiques

a) Les constituants de la matière : atomes, molécules, ions. Classification périodique des éléments. Mélanges et corps purs; différents états d'un corps pur (10 heures).

b) La mole, le nombre d'Avogadro, le volume molaire. La réaction chimique; représentation par une équation-bilan (10 heures).

c) Compressibilité et dilatation des gaz; relation $PV = nRT$ (6 heures).

2^e partie (20 heures) : Solutions ioniques

a) Électrolyses du chlorure de sodium fondu et dissous. Les ions dans le corps pur et dans la solution aqueuse; rôle du solvant (5 heures).

b) Exemples d'ions monoatomiques et polyatomiques; tests d'identification (5 heures).

c) La solution chlorhydrique, l'ion H_3O^+ . Définition et détermination du pH. La solution de soude, pH des solutions aqueuses (6 heures).

d) Réaction acide-base dans le cas de l'acide chlorhydrique et de la soude (4 heures).

3^e partie (14 heures) : Thèmes libres

Ces 14 heures de cours renferment les « 10 % » du temps total réservés aux thèmes libres (voir commentaires).

Commentaires

L'expérimentation 1972-1973 reposait sur un programme minimal constitué par deux listes, l'une de concepts et notions à assimiler, l'autre de connaissances à mémoriser. Une progression comportant quelques brefs commentaires était également proposée.

Le stage d'évaluation de mai a confirmé les impressions rassemblées en cours d'année sur la nécessité d'une liberté totale du choix de la progression. L'exploitation des excellentes réponses des expérimentateurs montre en effet que cette liberté est une condition essentielle de l'expérimentation en Seconde. De plus, il semble que cette liberté soit nécessaire pour toute initiation à la Chimie.

Le programme 1973-1974 rassemble plus systématiquement les notions et concepts à assimiler afin de dégager plus clairement le noyau de l'enseignement et de faciliter la liaison avec les commentaires. La concision du programme écarte toute idée de progression imposée ou même suggérée, particulièrement sur la première partie (structures et réactions chimiques). De même, l'évaluation de l'horaire attribué aux différentes parties n'est donnée que pour indiquer leur importance relative, afin d'éviter les développements excessifs.

Le projet 1973-1974 comporte d'autres modifications qu'il est nécessaire de souligner :

1. Un allègement important en ce qui concerne l'étude de la matière moléculaire condensée qui ne fera pas l'objet de développement systématique comme dans la progression proposée pour 1972-1973.

2. La suppression de la liste des connaissances à mémoriser. Ce problème sera repris à la lumière des expérimentations ainsi que celui de l'emploi d'un aide-mémoire.

3. La part importante réservée aux thèmes libres : environ un quart de l'horaire, dont un peu moins de la moitié pour l'application des 10 %. La Commission estime

nécessaire de faire des suggestions, non seulement aux professeurs des classes expérimentales de Seconde et de Première, mais également à tous les professeurs, en ce qui concerne les 10 %.

Pour les classes expérimentales de Première et de Seconde, en plus de la décision ministérielle des 10 %, 10 à 15 % de l'horaire sont réservés à des thèmes libres. Une liste de thèmes est proposée pour la Première scientifique (texte de mars 1973). Des thèmes analogues sont suggérés pour la Seconde :

des monographies (eau, acide sulfurique, ammoniac...), des études comparées (halogènes, métaux...) si le professeur, jugeant le programme noyau trop général, estime nécessaire de l'équilibrer par des études moins dispersées;

des thèmes de chimie générale sur les caractères des réactions chimiques (catalyse, réactions lentes, réactions vives...), sur les relations entre propriétés physiques et structures...;

des thèmes de chimie appliquée, prolongés éventuellement par une activité interdisciplinaire dans le cadre des 10 % (industries locales, engrais, minéralogie, pollution...).

La Commission conseille d'éviter de consacrer l'horaire des thèmes libres à des développements anticipant sur les études ultérieures (étude systématique de l'oxydo-réduction, des équilibres chimiques...). Les seules indications sur l'oxydation et la réduction seront limitées aux réactions de combustion dans l'oxygène, d'oxydations lentes et aux réductions d'oxydes.

De même, les activités de soutien ne doivent pas constituer un alourdissement du programme, mais être limitées, s'il le faut, aux notions les plus essentielles.

En ce qui concerne les 10 %, une partie pourrait consister en un travail indépendant par groupe restreint débouchant sur une exploitation collective interdisciplinaire : étude de textes français ou étrangers suivie de la réalisation d'expériences en T.P.; préparation de visites d'usines; initiation aux techniques de laboratoire en vue d'une assistance ultérieure au professeur pendant les T.P.; initiation à la minéralogie préparatoire à une excursion avec le géologue; mesure des pH des sols; étude préliminaire sur le problème de la pollution suivie d'une enquête locale; le problème de l'eau potable; le problème des eaux industrielles...

Un autre aspect des 10 %, également interdisciplinaire, peut être envisagé dans le domaine du travail collectif : ainsi, avec le mathématicien, l'emploi de la règle à calcul pour l'exploitation de la définition du pH; également une approche de la notion de précision par l'exploitation des résultats d'une mesure du Faraday...

La part de l'horaire réservée aux thèmes libres, y compris les 10 %, constitue un élément essentiel de la liberté du choix de la progression. Les thèmes libres ne sont pas nécessairement reportés en fin d'année scolaire mais peuvent s'intégrer dans la progression dès la rentrée scolaire. Ainsi, est-il possible d'envisager une progression axée sur le thème de l'eau. D'autres peuvent être choisies : l'une, assez traditionnelle, en partant de l'air, de l'eau et de l'oxygène; une autre s'inspirant de celle proposée en 1972-1973 (l'état gazeux moléculaire...); la chimie ionique peut être développée assez tôt, en liaison avec les notions d'électricité; une attaque par la structure des atomes est également possible...

Quelle que soit la progression choisie, il reste que la Chimie est une science expérimentale et doit être enseignée en tant que telle.

1^{re} partie : Structures et réactions chimiques

la. Le professeur s'efforcera de donner à cette partie du cours un caractère aussi concret que possible. La structure électronique des éléments et leur classification périodique ne se borneront pas à un énoncé de règles plus ou moins complètes sur les couches (voire les sous-couches), mais seront l'occasion de montrer que le cortège électronique externe conditionne pour l'essentiel les propriétés chimiques et physiques. Afin d'éviter des développements excessifs, la Commission souhaite que l'on n'entre pas dans les détails de questions trop délicates. Ainsi, en ce qui concerne les liaisons covalentes, on indiquera leurs caractéristiques géométriques (distances, angles des liaisons) dans le cas de quelques molécules, par exemple : H_2 , Cl_2 , HCl , H_2O , NH_3 , CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , etc... On se bornera à expliquer la liaison par une mise en commun d'électrons réalisant une accumulation de charges négatives dans l'espace internucléaire.

Il semble que le concept de mélanges et de corps purs sera plus aisément compris des élèves s'il est exposé dans un premier stade à l'occasion des espèces chimiques moléculaires.

Les changements d'état d'un corps pur permettront une introduction de la notion de température liée à l'agitation thermique — notion qui est vue aussi à propos de la loi des gaz parfaits.

Sans qu'il soit question de faire des exposés systématiques sur la séparation des espèces chimiques présentes dans un mélange, on ne négligera pas de souligner l'intérêt des changements d'état pour la séparation des corps purs.

lb. La mole sera présentée comme une véritable unité de quantité de matière et il faudra habituer les élèves à raisonner en nombre de moles et non en unité de masse. A ce propos, la Commission signale la résolution adoptée en 1971 par la 14^e Conférence Générale des Poids et Mesures (C.G.P.M.) :

La 14^e C.G.P.M., considérant les avis de l'Union Internationale de Physique Pure et Appliquée, l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée et de l'Organisation Internationale de Normalisation concernant le besoin de définir une unité de quantité de matière, décide

1. La mole est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kilogramme de carbone 12; son symbole est mol.

2. Lorsqu'on emploie la mole, les entités élémentaires doivent être spécifiées et peuvent être des atomes, des molécules, des ions, des électrons, d'autres particules ou des groupements spécifiés de telles particules.

3. La mole est une unité de base du Système International d'Unités.

Le professeur devra s'efforcer de présenter des exemples de réactions aussi variés que possible et en nombre suffisant, non pas dans l'intention d'accumuler des connaissances à mémoriser par les élèves, mais pour étayer, sur des bases descriptives suffisamment développées, les notions concernant la réaction chimique traitées dans le programme. Il pourra d'ailleurs consacrer à cette présentation une partie du temps réservé aux thèmes libres. Les exemples présentés devront donner lieu à expérimenter; à propos de ces expériences, on insistera sur les conditions extérieures de température, pression..., ainsi que sur les manifestations énergétiques qui accompagnent les réactions. On pourra aussi signaler la notion de vitesse de réaction, sans pouvoir y insister. Une expérience

facile à réaliser et à observer pourra être faite (par exemple, la précipitation du soufre en milieu acide, à partir d'une solution de thiosulfate de sodium utilisée à diverses concentrations).

L'influence favorable de la température sur la vitesse des réactions sera également mentionnée, ainsi que celle des catalyseurs et de la lumière.

Pour guider le professeur dans son choix, les exemples suivants sont proposés :

1. Réactions ne faisant intervenir que des gaz : synthèse du chlorure d'hydrogène, combustions des hydrocarbures.
2. Réactions faisant intervenir au moins un gaz : synthèse de l'eau, combustions du soufre et du carbone (on signalera l'existence des di et trioxydes de soufre, des mono et dioxydes de carbone), réaction du soufre et de l'hydrogène, combustion d'un métal dans l'oxygène, réaction de l'hydrogène sur l'oxyde de cuivre (II), addition de chlore sur l'éthylène.
3. Réactions ne faisant intervenir aucun gaz : réaction du zinc ou du fer avec le soufre, aluminothermie.

A propos de réactions entre gaz, on montrera l'intérêt du volume molaire et son utilisation dans les raisonnements quantitatifs. On signalera la loi d'Avogadro et on définira la densité relative des gaz.

A propos de la réaction chimique, on fera remarquer la conservation de la nature des éléments.

A propos des équations chimiques utilisées pour représenter les réactions, on insistera sur les points suivants :

1. Les équations traduisent des bilans qui concernent les moles. Il faudra signaler l'importance de la notion de rendement d'une réaction.
2. Les équations-bilan ainsi écrites ne prétendent pas traduire des mécanismes réels; le mécanisme d'une réaction chimique est, le plus souvent, très complexe. A ce propos, une mise en garde est à faire en ce qui concerne l'utilisation abusive des modèles moléculaires pour « visualiser » une réaction chimique : il ne faut pas donner l'idée *fausse* de pseudo-mécanismes.

lc. Notions de physique contenues dans le programme de chimie.

L'étude de la chimie impose que soient abordées à plusieurs reprises des notions de physique. Ces notions seront approfondies plus tard : température, pression, loi des gaz parfaits et énergie en classe de Première.

Lors de l'étude de ces questions, il faudra tenir compte des acquisitions antérieures : acquisitions « scolaires » dans le premier cycle (technologie, sciences naturelles et biologiques...) et acquisitions plus ou moins spontanées dues à l'environnement : le professeur ne doit pas s'interdire de prononcer les mots que l'élève entendra ou prononcera dans la vie courante; il se contentera pour cela des définitions usuelles qui se préciseront peu à peu. C'est en particulier le cas de la température, de la pression et de l'énergie.

Dans un premier stade tout au moins, les unités seront les plus banales et les plus simples :

1. Pour la température, ce sera d'abord le *degré Celsius*; par la suite, la compressibilité des gaz permettra de dégager une première notion de *température absolue*. La définition provisoire sera déduite de la relation des gaz parfaits : $PV = nRT$. Il sera bon, dès lors, d'évaluer la température en *kelvin*.

2. On évaluera une pression de hauteur du liquide qui se trouve dans le manomètre; on utilisera le *centimètre de mercure*. Dans le cas où on dispose d'un manomètre gradué en *bar* ou en *pascal*, on pourra parler de ces unités mais on ne cherchera pas à en donner une définition rigoureuse.

3. Pour l'énergie, le problème est plus simple car il n'est guère besoin de valeur numérique : on pourra se contenter de noter la variation de température provoquée par la réaction chimique considérée. On signalera que cet effet thermique, donc énergétique, est une caractéristique des réactions chimiques; on n'oubliera pas d'en parler dans les cas importants (dissolutions), même lorsque par le jeu de compensations cet effet est sensiblement nul, par exemple pour la dissolution du chlorure de sodium.

4. La constante R des gaz parfaits peut être donnée uniquement avec les unités usuelles sous la forme $PV/T = P_0V_0/T_0$.

D'une façon plus générale, il est souhaitable de ne pas trop décourager les élèves par un travail rébarbatif et stérile. On évitera de faire apprendre « par cœur » des relations numériques entre les unités les plus diverses. L'utilisation d'un aide-mémoire réalisé par les élèves est conseillée. Cet aide-mémoire peut contenir des renseignements divers (températures de changement d'état, formules chimiques...); il pourrait être utilisé par l'élève lors d'un contrôle de connaissances.

On peut éviter une étude systématique des changements d'état.

Lors de l'étude de la compressibilité et de la dilatation des gaz, l'horaire proposé est de 8 heures (soit 4 semaines). Il peut paraître souhaitable que l'on n'abandonne pas complètement la chimie proprement dite pendant un mois :

Le professeur pourra alors mener de front l'étude de la réaction chimique, ou des solutions ioniques, et l'étude des gaz.

Il peut aussi fractionner cette étude et l'insérer dans une progression. Par exemple, on peut aborder la loi de Boyle-Mariotte pour étayer la structure moléculaire d'un gaz (la) et la température lors du volume molaire et du bilan volumique d'une réaction chimique (lb).

La loi de Boyle-Mariotte peut être établie simplement sans s'y attarder : quelques expériences simples (pompe à bicyclette, seringue...) et mesures simples (volumes : V, 2V, 3V; pressions P, P/2, P/3) permettent de montrer que la pression d'un gaz et son volume sont deux grandeurs inversement proportionnelles.

Il n'est pas souhaitable d'utiliser les appareils traditionnels qui nécessitent une manipulation délicate et dont les mesures se font par différence avec la pression atmosphérique. Pour ces questions là, tout calcul d'incertitude est banni !

On montrera par l'expérience que la loi de variation du produit PV avec la température est indépendante de la nature du gaz (oxygène, azote, hydrogène, dioxyde de carbone...). Une vérification expérimentale à pression constante est facile à réaliser.

On pourra dès lors généraliser à un mélange de gaz et poser : $PV = \sum n_i RT$.

On remarquera d'ailleurs que ceci est supposé implicitement lorsque l'on étudie la compressibilité des gaz avec l'air.

Éventuellement, toutes ces notions de physique peuvent être développées si le professeur le juge utile, à l'occasion de la troisième partie (thèmes libres).

2^e partie : Solutions ioniques

Écriture des composés chimiques

La Commission souhaite que soit unifiée l'écriture des composés chimiques dans leurs divers états.

1. Composés chimiques à l'état solide.

La structure des composés chimiques est rarement ionique parfaitement. Pour éviter tout risque d'erreur, la formule ne doit pas prétendre représenter une structure. On écrira donc une formule stœchiométrique, que le composé soit ionique cristallisé, moléculaire cristallisé ou qu'il ait une structure intermédiaire. Exemples : NaCl, CuO, Fe, S.

2. Composés ioniques à l'état dispersé.

Lorsque la solution ou plus généralement le liquide, renferme des ions dispersés, on écrira les différents ions comme des individus chimiques distincts et mélangés. Exemple : une solution aqueuse de chlorure de sodium sera représentée par la formule $Na^+ + Cl^-$; il en est de même pour le chlorure de sodium fondu. Une écriture du type Na^+, Cl^- ne doit pas être utilisée. Lorsqu'un ion est hydraté, on peut signaler cette hydratation par l'écriture; on peut aussi ne pas la signaler, par souci de simplification si ce n'est pas nécessaire. Exemple : Cu_{aq}^{2+} ou Cu^{2+} .

Le libellé du programme ne constitue pas une progression souhaitée par la Commission, mais l'énoncé des notions dont l'acquisition ou la compréhension est indispensable.

IIa. En relation avec le cours d'électricité, il est bon d'illustrer la nature du courant électrique dans une solution et la structure de cette solution, par des expériences de migration d'ions (MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, Cu^{2+} ...). On pourra dès l'abord présenter d'autres solutions ioniques, sans se limiter au cas du chlorure de sodium.

Avant celles du chlorure de sodium, l'électrolyse de l'eau a peut-être été faite mais on ne s'est attaché qu'au bilan et toute interprétation a été exclue. Les électrolyses du chlorure de sodium seront l'occasion d'écrire le bilan électronique à chaque électrode. Même si on ne peut la réaliser expérimentalement, il faut commencer par la plus simple : chlorure de sodium fondu.

D'autres électrolyses pourront être faites et le bilan électronique écrit. Cependant, il faudra faire preuve de prudence : l'électrolyse de la solution de chlorure de sodium met en évidence l'intervention du solvant dans ces réactions. Ceci peut se produire aussi dans d'autres cas présumés simples : ainsi, l'électrolyse de l'acide chlorhydrique libre à l'anode du chlore et de l'oxygène dans des proportions qui dépendent des conditions expérimentales. Pourtant, on aurait pu penser que la réaction anodique serait la même que pour la solution de chlorure de sodium (même anion et même solvant).

On insistera sur l'effet thermique associé aux dissolutions. Cet effet est la traduction macroscopique d'une réaction chimique (certains diront une réaction physique, mais où est la limite ?) Cet effet résulte de plusieurs échanges d'énergie (énergie réticulaire du cristal, solvation plus ou moins bien définie des ions dispersés). Le bilan peut être de signe différent. On peut l'illustrer à l'aide des solutions de $Na_2S_2O_3$ (refroidissement), NaOH (échauffement), NaCl (bilan à peu près nul).

Ceci doit permettre de bien mettre en évidence la profonde différence entre un ion dans le corps pur cristallisé et le « même ion » dans la solution aqueuse.

Le rôle du solvant, et plus généralement de toute espèce chimique susceptible de réagir avec un ion est mis simplement en évidence par la couleur de l'ion dans certains cas remarquables. A cet égard le cas du cuivre est particulièrement significatif puisque la

couleur de l'ion Cu^{2+} dans la solution aqueuse n'est pas la même que dans le cristal anhydre, mais elle dépend aussi des autres ions ou molécules présents (comparer les couleurs de solutions de sulfate de cuivre auxquelles on ajoute respectivement HNO_3 , HCl plus ou moins concentré, H_2SO_4 concentré, NH_3).

IIb. Les tests d'identification d'un ion comportent en particulier : la couleur, la saveur, la précipitation, la redissolution du précipité...

De nombreux exemples peuvent être choisis. On peut d'ailleurs envisager de traiter la partie IIb après la partie IIc afin de disposer d'autres exemples. On peut aussi illustrer ces questions par l'étude de monographies (H_2SO_4 , HNO_3 , NH_3 ...) faisant partie des thèmes libres.

On peut envisager des séances d'analyse qualitative.

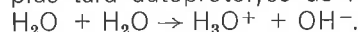
Pour les solutions étudiées, relativement diluées, le pH est défini par la relation $(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}}$.

Il est déterminé par un pHmètre ou un papier indicateur de pH. On ne cherche pas à élucider le principe de fonctionnement de ces appareils. On peut cependant faire remarquer que l'indication du pHmètre est lue sur un voltmètre.

Dans le cas de l'acide chlorhydrique, on vérifiera que pour les solutions de concentrations respectives 10^{-2} , 10^{-3} et peut-être 10^{-4} mole par litre, les pH sont 2, 3 et 4, la solution étant totalement ionisée. Pour la solution de concentration 0,1 mole par litre, l'indication du pHmètre est supérieure à 1. On en profitera pour attirer l'attention sur le caractère limite de certaines lois qui cessent d'être vérifiées lorsque la matière est suffisamment condensée pour que des interactions se manifestent entre les constituants dispersés. On rapprochera le comportement d'une solution relativement concentrée de celui des gaz réels.

On admettra la validité des indications données par le pHmètre ou le papier indicateur, pour toute solution aqueuse. En particulier, on constate que pour des solutions de soude (ou d'autres corps) le pHmètre donne des indications non prévues. Il faut donc admettre la présence d'ions H_3O^+ dans ces solutions. Dans le cas d'une eau à peu près pure et à 25°C , $\text{pH} = 7$.

Ceci est interprété par la réaction qu'on appellera plus tard autoprotolyse de l'eau :



On peut en déduire que pour l'eau pure, à la température ordinaire $(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-7}$ mole par litre.

La notion d'équilibre chimique dans le cas de l'équilibre ionique de l'eau est précisée en classe de Première. Le professeur se bornera à souligner que la réaction d'autoprotolyse de l'eau est l'inverse de celle observée lorsque l'on met en présence les solutions de soude et d'acide chlorhydrique, mais que cette dernière est pratiquement complète.

Afin de préparer l'étude des acides et des bases suivant l'optique de Brønsted, on se gardera de présenter les ions H_3O^+ et OH^- sous une forme symétrique.

On ne parlera pas de sel, sauf dans le cas usuel de sel de cuisine.

Le dosage n'est pas obligatoire, surtout pour des élèves d'une classe de Seconde commune qui ne poursuivront peut-être pas des études scientifiques. On peut envisager la réaction acide-base avec d'autres acides forts ou d'autres bases fortes. On n'oubliera pas de mettre en évidence l'effet énergétique.

Programme des classes de première scientifique

1^{re} partie (10 heures) : Enchaînements atomiques dans les molécules organiques

- Chaîne carbonée des alcanes ; ramifications ; cycles. Exemples.
- La double liaison entre atomes de carbone ; notion d'insaturation. Réalisation d'une réaction de polymérisation.
- Notion de cycle aromatique. Nitration du benzène ; addition de chlore.
- Chaîne carbonée comportant des atomes d'azote ou d'oxygène ; réactions de condensation (formation d'esters, d'amides) et de polycondensation (polyesters, polyamides).

2^e partie (15 heures) : Les réactions d'oxydo-réduction

A. L'oxydo-réduction en solution aqueuse (9 heures).

- Notion de couple oxydo-réducteur :
 - Couples formés par un métal et ses ions en solution. Idée de la classification électrochimique des métaux fondée sur les deux critères suivants : réduction d'un ion métallique M^{n+} par un métal M' plus réducteur ; force électromotrice des piles formées en associant M/M^{n+} et $\text{M}'/\text{M}'^{n'+}$.
 - Action des acides sur les métaux : place de l'hydrogène dans la classification électrochimique des métaux.
- Introduction expérimentale de quelques réactions d'oxydo-réduction en solution aqueuse.
- L'électrolyse en solution aqueuse.

B. Généralisation de l'oxydo-réduction (4 heures).

- Oxydo-réduction par voie sèche.
- Degré d'oxydation d'un élément. Exemple du soufre ou de l'azote.

C. Modification d'un groupement fonctionnel (2 heures).

Oxydation de l'éthanol en éthanal et en acide éthanoïque (oxydation en solution et oxydation catalytique en phase vapeur).

3^e partie (15 heures) : Acides et bases en solution aqueuse

A. Acides forts et bases fortes (10 heures).

- Variation du pH et de la conductivité avec la concentration.
- Étude expérimentale de l'invariant ionique de l'eau.
- Variation du pH et de la conductivité au cours du mélange progressif de solutions de même concentration.

B. Acides faibles et bases faibles (5 heures).

Caractère acide de NH_4^+ et caractère basique de NH_3 ; Caractère acide de CH_3COOH et caractère basique de CH_3COO^- ; Acides et bases conjugués. Effet tampon.

4^e partie : Thèmes à option

Le Professeur tentera de présenter dans le temps dont il disposera de quelques thèmes choisis par exemple parmi ceux proposés dans la liste suivante.

Il pourra choisir d'autres thèmes en fonction des conditions locales (visites d'usine, etc...).

Chimie du pétrole : distillation, craquage, reformage...
Chimie des matières plastiques et des macromolécules.
Chimie de la matière vivante ; biochimie (en liaison avec le professeur de sciences biologiques).
Métallurgie : sidérurgie, industrie de l'aluminium...
Protection des métaux contre la corrosion.
La chimie du soufre (passage à l'acide sulfurique).
La chimie de l'azote (ammoniac et acide nitrique).
L'eau.
Problèmes posés par la pollution et la protection de l'environnement.
Problèmes posés par l'épuisement des matières premières.

Commentaires

1^{re} partie : Enchaînements atomiques dans les molécules organiques

Cette première partie a pour but de préciser dès le début de l'année scolaire les notions relatives aux structures moléculaires. En particulier, elle doit permettre à l'élève de bien comprendre l'existence de macromolécules biologiques. Le professeur de chimie doit donner aux élèves les moyens de tirer le meilleur profit du cours de sciences biologiques, mais ne doit pas faire ce cours. Il s'agit donc d'apporter les premiers éléments d'un cours de biochimie, de présenter les chaînes carbonées comportant ou non des atomes d'oxygène ou d'azote. On signalera l'existence de groupements fonctionnels grâce auxquels des molécules organiques peuvent conduire à des macromolécules (liaisons multiples, groupements alcool, amine, acide, ester et amide). Cependant, on n'entreprendra pas une étude détaillée des différents groupements fonctionnels. On pourra signaler aussi, sans s'y étendre, des enchaînements atomiques analogues en chimie minérale tels que ceux du graphite, du diamant, des silicates (Si-O-Si).

Afin d'éviter des débordements qui pourraient être importants, la commission a évalué et indiqué l'horaire approximatif que l'on peut attribuer à chaque partie du programme. Elle souhaite que les questions trop délicates ne soient pas abordées. Ainsi, en ce qui concerne les liaisons covalentes, on indiquera les caractères géométriques des liaisons : distances entre les noyaux et directions. Les indications sur la structure électronique des liaisons seront très sommaires ; on se bornera à la décrire par une mise en commun de doublets d'électrons, sans faire intervenir la distinction entre liaison sigma et liaison pi. Toute allusion aux orbitales atomiques ou moléculaires est à exclure.

a. Chaîne carbonée des alcanes (2 heures).

On montrera l'existence de chaînes linéaires, ramifiées, cycliques. A l'aide de modèles, on illustrera les propriétés de ces molécules : orientation « tétraédrique » des liaisons de l'atome de carbone, libre rotation.
On signalera l'existence d'isomères, mais on se limitera à des notions très sommaires. On ne parlera pas de l'isomérisation optique. On indiquera l'importance des ramifications (pouvoir anti-détonant des carburants, augmentation de la volatilité par rapport à l'alcane normal). Enfin, on signalera les possibilités de modification des chaînes carbonées par les opérations de craquage et de reformage. Toutefois, cette question ne saurait être détaillée que dans le cadre de la dernière

partie. On pourra alors réaliser en classe un craquage de paraffine en présence de paille de fer (vers 500 °C ; la présence d'alcènes dans les produits de craquage peut être mise en évidence par décoloration d'une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone).

b. La double liaison ; insaturation (2 heures).

On montrera qu'il existe, entre les atomes de carbone, des liaisons comportant plus de deux électrons. On ne fera pas une étude détaillée des composés insaturés, mais on montrera la principale caractéristique des doubles liaisons : les réactions d'addition. Pour cela, il est possible de comparer les réactions du chlore avec le méthane, le propane, le butane et l'éthylène ; en phase liquide, pure ou en solution, on peut comparer les réactions du brome avec le cyclohexane, l'essence ordinaire, et un alcène liquide (cyclohexène, amylène...).

Parmi les propriétés des doubles liaisons, il faut citer la longueur de la liaison C = C et la comparer à celle de la liaison C — C. On parlera de la rigidité de la double liaison (absence de libre rotation) et de la structure plane de la molécule d'éthylène.

L'horaire global est de 2 heures seulement, et il est peu raisonnable de consacrer une part trop grande aux notions, certes importantes, de stéréochimie. De même, toute interprétation de la réactivité de la double liaison par la description électronique des orbitales sigma et pi est exclue.

On signalera l'existence d'alcynes, mais on ne les étudiera pas. La commission se préoccupe de la réalisation, dans les conditions normales d'une séance de T.P. ou d'une classe, d'une réaction de polymérisation. Elle envisage la polymérisation du styrène, mais les modalités pratiques sont à mettre au point.

c. Notion de cycle aromatique (2 heures).

Il s'agit bien de la notion de cycle aromatique et non de l'étude exhaustive du benzène.

On ne parlera pas de la possibilité d'une formule du type « de Kekulé », mais on présentera, dès l'abord, le cycle benzénique par ses propriétés géométriques déduites d'une étude physique : structure plane, angle des liaisons, longueur des liaisons (hexagone régulier). On en déduira l'identité des six liaisons C — C et, par suite, qu'en moyenne, les six électrons supplémentaires participent de façon équivalente à ces six liaisons C — C. Pour montrer le caractère particulier du noyau benzénique, on se contentera de deux réactions : une addition et une substitution. Nous proposerons deux réactions faciles à réaliser en T.P. : nitration et addition de chlore. On peut réaliser les mêmes réactions avec le toluène. On insistera sur la stabilité chimique et thermique du noyau aromatique qui résiste à un oxydant aussi énergétique que l'acide nitrique fumant et on l'interprétera par la délocalisation des six électrons.

d. Réactions de condensation et de polycondensation (4 heures).

Pour ces réactions, il faut introduire quelques fonctions de la chimie organique. Si l'on ne veut pas décourager un élève dont les notions de chimie organique sont à peine naissantes, il semble raisonnable de ne parler ici que des fonctions indispensables. Dans toute cette partie, l'usage des modèles est fortement recommandé.

On montrera d'abord une réaction de condensation entre deux molécules donnant naissance soit à un ester, soit à un amide.

On fabriquera un ester. Les préparations sont faciles et nombreuses. Par exemple : acide éthanoïque et éthanol ou alcool amylique (distillation de l'ester); acide éthanoïque et isopropanol (l'ester surnage lorsqu'on verse le mélange dans l'eau); acide méthanoïque et cyclohexanol (mise en évidence de l'ester par demixtion).

L'étude de la réaction d'estérification et, *a fortiori*, celle de l'hydrolyse, est exclue. On se bornera à signaler le rôle de l'acide sulfurique concentré pour l'obtention d'un ester.

Pour la formation d'un amide, il est plus commode de faire réagir le chlorure d'acide (ou l'anhydride) avec une amine; le chlorure d'hydrogène s'élimine plus facilement si la réaction a lieu en présence de carbonate ou d'hydrogénocarbonate de sodium.

Suivant l'orientation des élèves, par exemple dans le cas d'une option biologie, il n'est pas exclu que cette étude soit beaucoup plus développée dans le cadre de la dernière partie du programme.

Dans une deuxième étape, on montrera comment plusieurs réactions de condensation peuvent conduire à une macromolécule lorsque les molécules réagissantes possèdent deux groupements fonctionnels : diacide et dialcool (exemple : acide paraphtalique et éthane diol 1-2 (ou glycol ordinaire) conduisant à un polyester, le tergal), diacide et diamine (acide adipique et hexaméthylène diamine conduisant à un polyamide, le nylon). On indiquera que le même résultat peut être obtenu à partir d'un acide alcool ou d'un acide aminé.

On attirera spécialement l'attention sur le cas des acides aminés; à ce propos, il faudra signaler que la liaison d'un polyamide — CO — NH — joue un rôle très important en biologie sous le nom de liaison peptidique. La « réaction du biuret » peut être une mise en évidence de la formation d'une liaison peptidique.

La réalisation, en classe, de réactions de polycondensation ne pose pas de gros problèmes : bakélite (phénol-formol), résine urée-formol, nylon 6-6 ou nylon 6-8.

La commission étudie la réalisation pratique, en classe, de réactions de polyesterification.

2^e partie : Les réactions d'oxydo-réduction (15 heures)

A. L'oxydo-réduction en solution aqueuse (9 heures).

A.1.a. La notion de couple oxydo-réducteur sera introduite à propos d'ions métalliques monoatomiques en solution aqueuse, le phénomène d'oxydation étant défini comme une perte d'électrons.

On soulignera que l'écriture des ions sous la forme Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , etc... ne doit pas faire oublier qu'il s'agit en réalité d'ions solvatés et que la solvatation joue un rôle essentiel.

A.1.b. L'étude de l'électrode (demi-pile) à hydrogène n'est pas au programme pas plus que les électrodes (demi-piles) à gaz (par exemple Cl^2/Cl^-).

A.2. On se bornera à deux ou trois exemples se prêtant bien à l'étude expérimentale : permanganate, dichromate, eau de chlore, iode, nitrate d'argent ammoniacal...

On soulignera que l'écriture d'une demi-réaction redox ne correspond pas à un mécanisme de réaction mais traduit le bilan d'une oxydation anodique ou d'une réduction cathodique.

On soulignera également que l'association de deux demi-équations redox donne le bilan d'une réaction

d'oxydo-réduction et ne prétend pas en donner le mécanisme.

On réalisera en T.P. un dosage redox. Les concentrations des espèces mises en jeu seront précisées le plus clairement possible. Dans le cas où l'on utilise la notion de normalité on la définira par le nombre de moles d'électrons susceptibles d'être captés ou cédés *dans la réaction* considérée par un litre de solution.

A.3. A partir de l'étude expérimentale de quelques électrolyses et après mise en évidence des produits formés on écrira les bilans des oxydations anodiques et des réductions cathodiques.

B. Généralisation de l'oxydo-réduction (4 heures).

En partant de réactions par voie sèche telles que la synthèse du chlorure de sodium et la combustion du magnésium, où des transferts d'électrons sont aisément mis en évidence, on étendra cette notion de transfert d'électrons aux réactions comportant une fixation d'oxygène sur un corps simple non métallique comme dans le cas de la synthèse de l'eau ou celle du dioxyde de carbone au moyen de la convention des degrés d'oxydation : dans une molécule ou un ion polyatomique, on imagine un assemblage d'ions monoatomiques fictifs en prenant l'hypothèse la plus vraisemblable, compte tenu du caractère + ou — électronégatif (positif) des éléments. A ce niveau, cette convention revient en général à retenir pour l'hydrogène le degré + 1 et pour l'oxygène le degré — 2, d'où découlent les méthodes de calcul des degrés d'autres éléments.

Pas plus dans le cas de l'oxydo-réduction qu'à propos des autres chapitres des programmes, la détermination des coefficients stœchiométriques des réactions ne devra être considérée comme un exercice essentiel ni même indispensable dans l'étude des réactions.

3^e partie : Acides et bases en solution aqueuse (15 heures)

Dans tout ce qui suit on appelle concentration d'une solution en une espèce chimique, la quantité de matière de cette espèce chimique par unité de volume (appelée aussi molarité); on l'évaluera essentiellement en mole par litre. En abrégé, on la représente par la formule de l'espèce chimique considérée entre crochets, par exemple $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Cette étude fait suite aux premières notions introduites en classe de seconde. Elle doit être poursuivie et complétée en classe Terminale. Les Professeurs devront tenir compte de cette progressivité et ne chercheront pas à introduire prématurément dans leur enseignement des notions importantes qui ne reposeraient pas sur des fondements suffisamment solides.

Notions acquises en classe de Seconde.

Ces notions sont essentiellement limitées aux acides et bases forts. La sous-commission croit utile de préciser par quelques commentaires comment elle envisage l'acquisition de ces notions en classe de Seconde.

1. Le pH d'une solution aqueuse est déterminé à l'aide d'un pHmètre ou d'un papier-indicateur de pH. On ne cherche pas à élucider le principe de fonctionnement de ces appareils. On peut cependant faire remarquer que l'indication du pHmètre est lue sur un voltmètre.

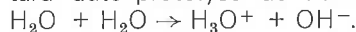
2. Une échelle de pH a été établie à partir de solutions acides fortes de concentrations respectives 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} mole.l⁻¹ et peut être 10^{-4} . Pour ces solutions les valeurs du pH sont : 1, 2, 3 et 4. Le pH est donc relié

à la concentration (en mole.litre⁻¹) par la relation :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

3. On admettra la validité de l'indication du pHmètre pour toute solution aqueuse. Il en résulte que la détermination du pH d'une solution aqueuse et la concordance des valeurs indiquées par le pHmètre et le papier indicateur doivent être considérées comme la preuve de l'existence d'ions H_3O^+ dans toute solution aqueuse.

4. On constate que dans l'eau pure et à 25 °C, $\text{pH} = 7$. Ceci est interprété par la réaction qu'on appellera plus tard auto-protolyse de l'eau :

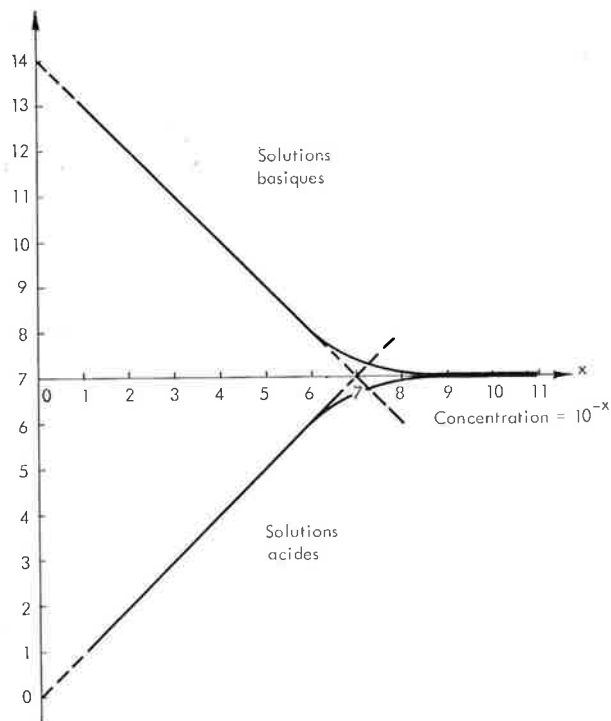


On peut en déduire pour l'eau pure à la température ordinaire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mole.l}^{-1}.$$

A. Acides forts et bases fortes.

1. On reprendra l'étude expérimentale de la variation du pH d'une solution d'acide chlorhydrique en fonction de la concentration. A cette occasion, on montrera que la relation de la définition du pH $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ ne s'identifie vraiment avec la relation : concentration en acide dissous = $10^{-\text{pH}}$ que si les concentrations ne sont pas trop faibles. En particulier, si la dilution augmente la solution tend vers l'eau pure ; le pH tend vers 7.



On pourra représenter cette variation par une courbe. Pour cela, on choisira des coordonnées logarithmiques. On exprimera donc la concentration de la solution acide sous la forme : concentration = 10^{-x} . On tracera ensuite la courbe $\text{pH} = f(x)$. On remarquera que cette courbe est bien représentée par des segments de droite raccordés à main levée par une ligne courbe dans une région peu étendue : lorsque x est inférieur à 5, on a trouvé expérimentalement $\text{pH} = x$; lorsque x est grand (solution très diluée), on a $\text{pH} = 7$; on constatera sur le diagramme que le domaine de raccordement se limite à une ou deux unités de pH.

2. Étude expérimentale de l'invariant ionique de l'eau.

a. A partir de l'eau pure d'une part, de solution de bases fortes d'autre part, on établira l'invariance du produit ionique de l'eau. On peut opérer de la façon suivante : on prépare des solutions de soude ou de potasse de concentration 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} et

10^{-4} mole par litre. S'agissant de bases fortes, ces concentrations sont aussi celles des ions OH^- si on fait l'hypothèse de travail du caractère négligeable de l'autoprotolyse de l'eau ; la concentration en ions H_3O^+ est connue par l'indication du pHmètre. On établira que : $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{OH}^- = 10^{-14}$. On postulera ensuite l'invariance du produit ionique, à température constante, dans toute solution aqueuse, quels que soient les individus chimiques présents et leurs concentrations.

b. Comme pour l'acide chlorhydrique, on précisera que si la solution de soude devient très diluée (concentration $< 10^{-5}$) la solution tend vers l'eau pure et le pH tend vers 7.

Comme pour le cas de l'acide chlorhydrique, on mettra la concentration (molarité) de soude sous la forme : concentration = 10^{-x} ; on pourra ensuite tracer la courbe $\text{pH} = f(x)$ sur le même graphe que la courbe relative à un acide fort.

c. Cette étude expérimentale amène donc à la réaction réversible : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$.

On devra bien attirer l'attention sur les ordres de grandeur des différentes concentrations, dans l'eau pure, dans une solution d'acide fort et dans une solution de base forte ; ceci doit justifier que l'on considère au besoin comme totale la réaction précédente dans le sens de la formation d'eau (réaction d'un acide fort sur une base forte). Il s'agit du premier exemple d'équilibre chimique qui permette la découverte expérimentale d'une loi d'évolution et de son expression mathématique. On se gardera toutefois de généraliser : les notions d'évolution d'un équilibre chimique, de constante d'équilibre ou de produit de solubilité sont du domaine de la classe terminale dans laquelle une étude plus générale des équilibres est prévue.

3. Mélange progressif de solutions d'acide et de base de mêmes concentrations.

a. Le mot neutralisation a été évité. Si on l'utilise, on réservera son emploi pour indiquer que l'on a mélangé des quantités d'acide et de base suivant les proportions de l'équation de réaction c'est-à-dire en quantités équivalentes.

b. Étude de conductivités.

Pour étudier la conductivité, à défaut de conductimètre, il suffit de déterminer la variation d'intensité du courant traversant la solution à partir de deux électrodes inattaquables (charbon de pile sèche) en fonction du volume d'acide ou de base versé (suivant le cas). Cette variation traduit qualitativement la variation de conductivité si l'on tient compte que la f.c.e.m. du récepteur ainsi constitué ne varie pas beaucoup. D'une solution à l'autre, cette f.c.e.m. conserve le même ordre de grandeur, le volt, ce qui laisse toute liberté pour comparer les différentes solutions si l'on ne désire pas une grande précision. Cependant, le problème de la f.c.e.m. reste posé et il ne serait pas honnête que le professeur en masque l'existence.

On gagnera d'ailleurs à faire des mesures en courant alternatif de 50 Hz sous une tension d'alimentation de quelques volts.

c. L'évolution de la conductivité au cours d'une réaction acide-base doit être l'occasion de comparer les conductivités des solutions d'acide chlorhydrique, de soude et de chlorure de sodium. L'interprétation soulignera le rôle particulier du proton et sa grande mobilité.

d. On fera le dosage d'une solution acide forte par une solution basique forte ; la fin de la réaction sera mise en évidence à la fois par variation de pH (indicateur coloré) et par variation de conductivité. Dans le cas où on utilise la notion de normalité, on la définira par le nombre de moles de protons susceptibles d'être cédés ou captés par litre de solution.

e. La thermochimie est prévue au programme de Terminale; toutefois, on devra attirer l'attention sur l'effet thermique associé à la réaction $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$; une mesure calorimétrique peut être envisagée en T.P.

B. Acides faibles et bases faibles.

Cette étude sera approfondie en terminale. Il ne paraît pas raisonnable d'y consacrer, dans cette classe, plus du tiers de l'ensemble, soit 5 heures.

a. L'étude expérimentale (mesure du pH pour une concentration donnée) montrera le caractère acide ou basique des solutions indiquées dans le programme : ammoniac, chlorure d'ammonium, acide acétique et acétate de sodium. Il est bon que les élèves préparent eux-mêmes les solutions à partir des corps purs et de l'eau pure.

b. On pourra comparer les conductivités des solutions.

c. On interprétera le pH et la conductivité de ces solutions par les réactions réversibles du type : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ pour la solution d'ammoniac ou $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ pour la solution de chlorure d'ammonium.

d. Contrairement au cas des acides et bases forts, on n'étudiera pas les variations de pH et de conductivité au cours du mélange progressif de solutions de mêmes concentrations. Ces questions, d'interprétation délicate, sont du domaine de la classe terminale. On ne fera pas de dosage.

On ne parlera pas de K_a , de K_b , de $\text{p}K_a$ ni de $\text{p}K_b$.

e. Les exemples proposés dans le programme permettent la définition des acides et bases conjugués ou couple acide-base (couples $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$; $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$; $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$). Le couple acide-base étant défini, il est bon de montrer des contre exemples : espèces chimiques indifférentes à tout transfert de proton (exemples : l'ion chlorure et l'ion sodium; le chlorure de sodium).

f. On mettra en évidence expérimentalement l'effet tampon. On n'en fera pas une étude détaillée, mais le professeur doit avoir présentes à l'esprit les remarques suivantes :

Il est bon de réserver l'appellation de mélange tampon à une solution contenant, en quantités à peu près équivalentes, un acide et sa base conjuguée. Il est alors simple d'illustrer ses deux propriétés fondamentales : pH indépendant des concentrations et faible variation de pH malgré l'addition de composés acides ou basiques.

On doit distinguer ces propriétés de celles d'une solution acide ou basique forte pour laquelle la variation de pH reste faible. Mais cette propriété ainsi que la valeur du pH dépendent de la concentration. Par ailleurs, les valeurs du pH sont telles que ces solutions ne présentent aucun intérêt sur le plan biologique. Enfin, on n'oubliera pas le rôle stabilisateur de pH que joue une solution d'un corps amphotère (exemple : solution d'hydrogénocarbonate de sodium).