

Les classes préparatoires : nouveaux programmes

Les nouveaux programmes des classes de première année viennent d'être publiés au *Bulletin Officiel de l'Éducation nationale** : nous les présentons ici après une description de la nouvelle structure des classes préparatoires et un tableau des horaires affectés aux différentes matières dans les nouvelles filières.

Les programmes présentés sont relatifs aux filières les plus intéressantes pour les chimistes :

- physique, chimie, sciences de l'ingénieur,
- biologie, physique, chimie, science de la terre,
- chimie et technologie chimique.

Les programmes des classes de deuxième année seront publiés dans *L'Actualité Chimique* dès qu'ils seront connus.

* Nous tenons à remercier le ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Insertion professionnelle, DGES 8, grâce à qui nous pouvons publier ces documents dans les meilleurs délais.

Mise en œuvre de la réforme des classes préparatoires aux grandes écoles

Les principes de la réforme

La rénovation des classes préparatoires aux grandes écoles (CPGE) avait trois objectifs principaux :

- la diversification des parcours conduisant aux filières d'excellence, en relation avec la réforme des classes terminales et des baccalauréats,
- une meilleure adéquation avec les besoins du monde économique,
- une lisibilité accrue et une orientation plus ouverte des étudiants.

Le décret sur l'organisation et le fonctionnement des classes préparatoires aux grandes écoles, paru le 26 novembre 1994, et plusieurs arrêtés concernant les modalités d'application ainsi que les structures et les horaires des différents types de classes viennent aujourd'hui concrétiser ces orientations.

Il s'agit de la réforme la plus importante des classes préparatoires depuis plus de vingt ans.

Le décret et l'organisation générale des classes préparatoires aux grandes écoles

Le décret définit trois grandes catégories de classes préparatoires aux grandes écoles :

- les classes préparatoires littéraires,
- les classes préparatoires économiques et commerciales,
- les classes préparatoires scientifiques.

A l'exception des classes préparatoires vétérinaires, la scolarité de ces classes est organisée sur deux années.

Le décret sur l'organisation et le fonctionnement des classes préparatoires aux grandes écoles et l'arrêté d'application ont fait l'objet d'un très large assentiment auprès du conseil national de l'enseignement supérieur et de la recherche et du conseil supérieur de l'éducation.

Les classes scientifiques

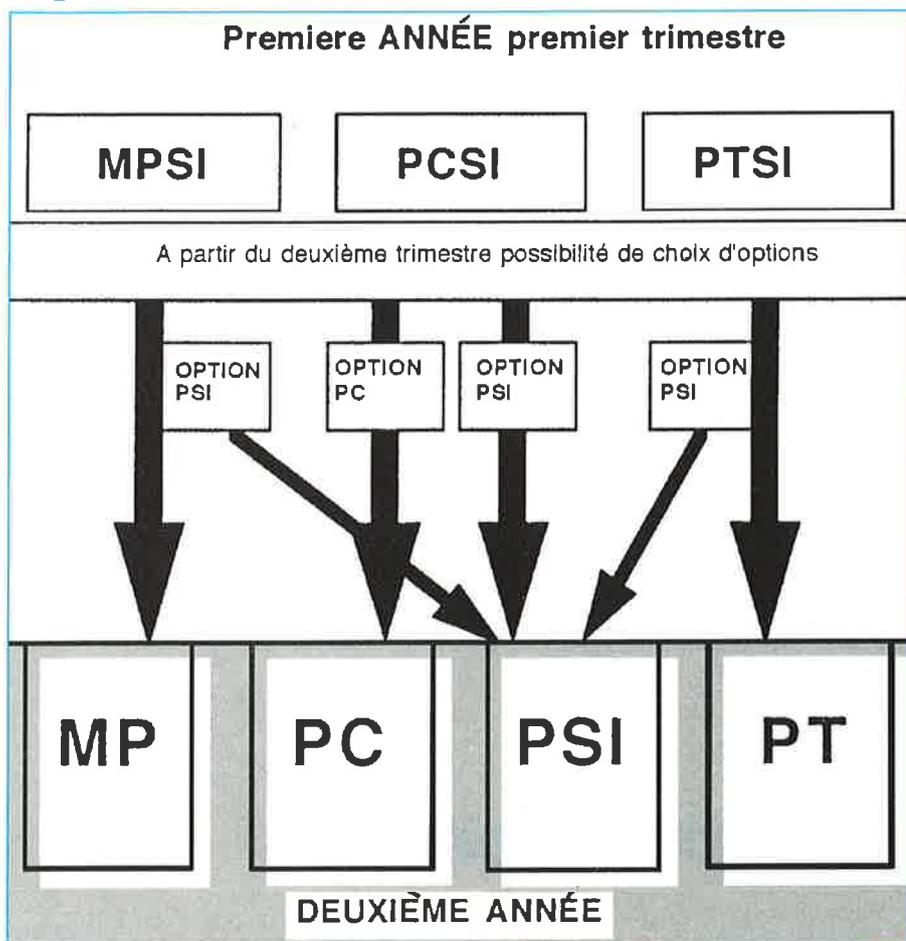
La réforme des classes préparatoires aux grandes écoles scientifiques répond

à une demande de diversification des profils d'ingénieur et d'aménagement de leur formation formulée par les entreprises dans le prolongement de la réforme pédagogique des lycées. A côté d'enseignements visant à l'excellence dans les domaines de la recherche fondamentale et appliquée et dans la conceptualisation et la maîtrise des projets industriels, elle introduit un enseignement basé sur une pédagogie plus expérimentale valorisant des domaines comme la chimie et les sciences de l'ingénieur. Cette réforme cherche par ailleurs à développer les capacités de synthèse et d'autonomie des étudiants en favorisant le travail personnel.

Cette réforme se caractérise notamment par :

- une nouvelle approche des travaux pratiques,
- une approche des mathématiques et de la physique comme outil pour les sciences de l'ingénieur,
- une approche d'objets industriels

Organisation des CPGE scientifiques



complexes illustrant des enseignements des sciences de l'ingénieur comme la mécanique ou l'automatique,

– la création d'une *nouvelle filière PSI* qui a l'ambition de développer chez les étudiants un sens affirmé du concret et de la réalité physique, ainsi qu'une capacité à analyser et à modéliser un phénomène ou un système. Un des objectifs est d'amener ces étudiants à savoir poser un problème et proposer une modélisation. L'enseignement de première année propose aux bacheliers de la série scientifique trois filières :

- Mathématiques physique, sciences de l'ingénieur (MPSI),
- Physique chimie, sciences de l'ingénieur (PCSI),
- Physique technologie, sciences de l'ingénieur (PTSI).

A l'issue du premier trimestre, les élèves se déterminent en vue de leur orientation en deuxième année et choisissent parmi les options suivantes :

- MP ou PSI pour les étudiants de MPSI.
- PC ou PSI pour les étudiants de PCSI.

– PT ou PSI pour les étudiants de PTSI.

Ils suivront alors les enseignements correspondant à leur choix.

En deuxième année, il existe donc quatre filières à partir desquelles les écoles recruteront d'une manière équilibrée :

- Mathématiques physique (MP),
- Physique chimie (PC),
- Physique sciences de l'ingénieur (PSI),
- Physique technologie (PT).

Cette organisation doit permettre aux élèves d'effectuer un choix positif entre différentes filières leur assurant des chances équivalentes d'intégrer une grande école. A cette fin, plusieurs conditions seront remplies.

– Les enseignements de spécialité suivis par les élèves en terminale ne prédétermineront pas l'accès dans les différentes filières de classes préparatoires aux grandes écoles. Les élèves s'orienteront en fonction de leurs goûts et compétences plus ou moins affirmés pour la théorie pure, les sciences expérimentales ou les synthèses nécessitées par

les grands projets industriels et en fonction de leur projet personnel.

– Dans les quatre filières, des classes de deuxième année, qui seront identifiées par un astérisque, seront spécifiquement destinées à préparer leurs élèves aux carrières de l'enseignement supérieur, de la recherche et des grands corps techniques de l'État. Sur la base des mêmes programmes que dans les autres classes, elles proposeront une étude approfondie des contenus. La liste de ces classes sera publiée.

Les autres classes préparatoires scientifiques subiront des modifications plus limitées ne remettant pas en cause leur architecture générale ; ceci concerne :

- pour les classes préparatoires scientifiques accessibles aux titulaires d'un baccalauréat de la voie générale, les filières :

– Biologie physique chimie sciences de la terre (BCPT),

– Vétérinaire ;

- pour les classes préparatoires scientifiques accessibles aux titulaires d'un baccalauréat de la voie technologique, les filières :

– Technologie et sciences industrielles (TSI),

– Technologie physique chimie (TPC).

Les programmes de ces classes seront également rénovés dans la continuité de la réforme pédagogique des lycées.

La filière T' sera maintenue sous le nom de Mathématiques et technologie (MT) pendant une durée de deux ans afin de vérifier que les concours mis en place à l'issue des filières faisant une part importante aux sciences de l'ingénieur permettent de recruter avec les mêmes chances de succès des élèves issus du baccalauréat scientifique avec l'enseignement obligatoire de technologie. Si c'est le cas, ces classes T' seront insérées, à l'issue de cette période probatoire, dans les filières scientifiques rénovées.

La filière TB' sera maintenue sous le nom de Technologie et biologie (TB) pendant une durée de deux ans afin, notamment, de juger des répercussions de la réforme pédagogique des classes technologiques «sciences et technologie de laboratoire, spécialité biochimie-génie biologique» (ex F7 et F7') sur le niveau des élèves.

Les classes préparatoires réservées aux titulaires d'un brevet de technicien

supérieur ou d'un diplôme universitaire de technologie seront organisées en années préparatoires spéciales.

L'application de nouveaux programmes est prévue en première année dès septembre 1995 et, en deuxième année, à la rentrée 1996.

Les travaux d'initiative personnelle encadrés constituent une nouveauté essentielle dans les grilles horaires des classes préparatoires scientifiques. Ils doivent permettre aux étudiants de développer leur esprit d'initiative et leur sens critique dans les raisonnements scientifiques. Ils seront mis en place en première et en deuxième année dans toutes les filières concernées à la rentrée de septembre 1996 et seront pris en compte à la session 1997 des concours.

A la rentrée 1995, ils seront expérimentés en première année dans la filière biologie. Des formations seront mises en place à l'intention de tous les professeurs concernés.

Les passerelles avec les filières universitaires

Les textes réglementaires prévoient la délivrance d'une attestation d'études certifiant la formation reçue et les résultats obtenus en classes préparatoires, susceptible d'être validée dans le cadre d'autres établissements d'enseignement supérieur, français ou étrangers.

Un arrêté relatif à l'admission et au régime des études précise la présence d'un enseignant-chercheur universitaire au sein des commissions d'admission et

d'évaluation de chaque établissement afin, notamment, de faciliter la validation des acquis en vue d'une éventuelle poursuite d'études au sein de l'université.

Un groupe, associant des universitaires, des représentants des écoles de l'inspection générale, étudie les modalités d'obtention de dispenses de tout ou partie de Deug universitaires à l'issue de la scolarité dans ces classes.

La carte scolaire

La carte scolaire des classes scientifiques est établie en fonction des intentions de recrutement des grandes écoles (environ 30 % pour la filière MP, 30 % pour la filière PC, 23 % pour la filière PSI et 17 % pour la filière PT).

Horaire hebdomadaire des filières Mathématiques et physiques, Physique et chimie, Physique et sciences de l'ingénieur, Physique et technologie.

1^{re} année : classes de «mathématiques, physique et sciences de l'ingénieur», «physique, chimie et sciences de l'ingénieur», «physique, technologie et sciences de l'ingénieur».

DISCIPLINES	CLASSES														
	Mathématique, physique et sciences de l'ingénieur			Physique, chimie et sciences de l'ingénieur						Physique, technologie et sciences de l'ingénieur					
	Enseignements communs														
1 ^{ère} période	Cours	TD	TP				Cours	TD	TP				Cours	TD	TP
Mathématiques	10	2	-				7	3	-				8	3	-
Physique	4	1	1				5	1	2				4	1	1
Chimie	1	-	1				2	0,5	1,5				1	-	1
Sciences industrielles	1	1	-				1	1	2				2	3,5	2,5 (d)
Informatique	-	1	-				-	1	-				-	1	-
Français-Philosophie	2	-	-				2	-	-				2	-	-
Langue vivante étrangère I	2	-	-				2	-	-				2	-	-
Education physique et sportive	2	-	-				2	-	-				2	-	-
TOTAL	22	5	2				21	6,5	5,5				19	8,5	4,5
Langue vivante étrangère II (facultative)	2	-	-				2	-	-				2	-	-
2 ^{ème} période				Option physique et chimie			Enseignements communs			Option physique et sciences de l'ingénieur					
	Cours	TD	TP	Cours	TD	TP	Cours	TD	TP	Cours	TD	TP	Cours	TD	TP
Mathématiques	10	2	-				7	3	-				8 (e)	3	-
Physique	4	1	1				5	1	2				4	1	1
Chimie	1	-	1	2	0,5	1,5	-	-	-	1	-	1	1	-	1
Sciences industrielles	1 (a) (b)	-	1 (a) (b)							1	1	2	2	3,5	2,5 (d)
Informatique	1 heure d'enseignement incluse dans les horaires des disciplines scientifiques et technologiques (c)														
Français - Philosophie	2	-	-				2	-	-				2	-	-
Langue vivante étrangère	2	-	-				2	-	-				2	-	-
Travaux d'initiative personnelle encadrés	-	2	-				-	1	1				-	2	-
Education physique et sportive	2	-	-				2	-	-				2	-	-
TOTAL	22 (a)	5	3 (a)	2	0,5	1,5	16	5	3	2	1	3	19 (e)	9,5	4,5 (d)
Langue vivante étrangère II (facultative)	2	-	-				2	-	-				2	-	-

- a) Plus 1 heure de cours et 1 heure de travaux pratiques pour les étudiants de la classe de «mathématiques, physique et sciences de l'ingénieur», suivant l'option «sciences de l'ingénieur» (module optionnel)
- b) Non applicable aux étudiants de la classe de «mathématiques, physique et sciences de l'ingénieur» suivant l'option informatique.
- c) Plus 1 heure de cours et 1 heure de travaux dirigés pour les étudiants de la classe de «mathématiques, physique et sciences de l'ingénieur» suivant l'option informatique.
- d) Plus 2 heures de travaux pratiques en 1^{re} et 2^e période pour les étudiants issus du baccalauréat général série scientifique n'ayant pas choisi en épreuve obligatoire la technologie industrielle.
- e) Plus 1 heure de cours pour les étudiants de la classe de «physique, technologie et sciences de l'ingénieur» suivant l'option «sciences de l'ingénieur» (module optionnel).

Programme de chimie des classes de mathématiques supérieures PCSI

L'enseignement de la chimie a pour objectif d'en donner une vue équilibrée entre ses aspects de science expérimentale, débouchant sur d'importantes réalisations industrielles, et ses aspects de science théorique faisant appel à la modélisation et susceptible de déductions logiques.

Un autre objectif est de faire prendre conscience aux étudiants que la chimie participe au développement d'autres disciplines scientifiques, comme la physique, la biologie et les géosciences.

Cet enseignement vise à faire acquérir des connaissances et des savoir-faire tant expérimentaux que théoriques afin que les futurs ingénieurs, chercheurs ou professeurs soient initiés à une véritable attitude scientifique. Les spécificités de cette démarche en chimie (approche expérimentale, raisonnement qualitatif ou par analogie, modélisation non mathématique) seront soulignées.

Programme

Préambule

Le programme de la classe PCSI forme un ensemble cohérent réparti sur deux années, que les étudiants choisissent, à la fin de la première période, l'option PC ou l'option PSI.

L'enseignement de la chimie est abordé au cours des deux années, selon trois axes complémentaires :

- un axe expérimental important qui met en jeu les techniques de base et les outils de modélisation et de simulation ;
- un axe conceptuel qui permet d'acquérir les notions de base théorique ;
- un axe orienté vers les applications qui présente ou illustre les concepts et notions fondamentales dans le domaine des matériaux et de la synthèse organique.

La démarche expérimentale, qui s'inscrit dans la continuité du cycle

terminal des lycées, doit être privilégiée. La réflexion sur les phénomènes doit primée sur toute dérive calculatoire. Les exercices qui ne font place qu'à l'application des mathématiques doivent être bannis.

Les travaux pratiques (TP) et TP-cours sont les temps forts de cet enseignement.

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

L'enseignement de chimie de la première période de la première année revêt un caractère particulier. En effet, à la fin de cette période, les étudiants doivent choisir entre les deux options PC ou PSI, qui préfigureront leur orientation en seconde année. Il importe donc d'apporter aux étudiants des éléments de décision. Aussi, le professeur veillera dans cette période à dégager les spécificités et l'originalité de la démarche scientifique en chimie. Le choix d'y réaliser une initiation à la synthèse organique n'est pas étranger à cette préoccupation.

Le programme, dans son approche théorique, est soigneusement articulé et abondamment commenté. Si la liberté pédagogique du professeur reste entière, il lui est toutefois imposé de traiter certains chapitres lors de la première période de la première année, qui constitue un tronc commun d'enseignement.

Le contenu de l'enseignement de première année constitue le socle de connaissances qui doit permettre aux étudiants de poursuivre leur scolarité aussi bien dans la filière PC que dans la filière PSI.

Les pratiques d'évaluation impliquent la connaissance de tout le programme. Elles doivent éviter tout formalisme excessif et être proches des réalités expérimentales ou technologiques et des applications pratiques.

D'une manière générale, l'évaluation des savoir-faire expérimentaux est une nécessité compte tenu des objectifs.

Les connaissances exigibles sont strictement limitées au programme et à ses commentaires.

PREMIÈRE ANNÉE

Programme de la première période

I. L'architecture moléculaire

I.1. Le modèle quantique de l'atome et la classification périodique

Parallèlement à l'étude théorique, on réalisera une étude expérimentale portant sur quelques propriétés chimiques des corps simples et composés des éléments de la troisième période et de la colonne des halogènes.

Programme

(Les programmes sont imprimés en caractères maigres et les commentaires en gras).

Interprétation du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

Commentaires

Les limites du modèle de Bohr permettront d'introduire le modèle quantique.

Aucune question de cours ni aucun calcul ne seront posés sur le modèle de Bohr.

Résultat de l'équation de Schrödinger pour un atome hydrogénoïde : probabilité de présence de l'électron pour un atome hydrogénoïde.

L'équation de Schrödinger n'est pas au programme.

Nombres quantiques n , l , m_l ; orbitales atomiques s , p et d .

Atomes polyélectroniques : facteurs d'écran (règles de Slater) ; énergie et rayon des orbitales de Slater.

La connaissance des expressions analytiques des orbitales (hydrogénéoïdes de Slater) et des valeurs numériques des facteurs d'écran n'est pas exigible.

Spin de l'électron ; nombres quantiques de spin s et m_s .

Configuration électronique des atomes dans leur état fondamental ; principe de Pauli, règle de Klechkovski et règle de Hund.

Classification périodique des éléments à partir du modèle quantique de l'atome.

Seule la classification en 18 colonnes recommandée par l'UICPA (1989) sera présentée.

Périodicité des propriétés atomiques : énergie d'ionisation, affinité électronique, électro-négativité de Mulliken ; rayons covalents, métalliques et ioniques.

Les évolutions et les analogies dans les colonnes et les lignes, y compris pour les séries de transition, seront mises en évidence.

L'existence d'autres échelles d'électro-négativité, en particulier celle de Pauling sera signalée.

Les notions de pouvoir polarisant et de polarisabilité seront introduites qualitativement en se limitant à donner quelques exemples des conséquences du champ électrique à la surface d'un cation : solvatation des petits ions, caractère acide des oxydes de degré supérieur par exemple.

I.2. Structure électronique des molécules

Liaison covalente localisée : notation de Lewis.

Règle de l'octet et règle des dix huit électrons.

Liaison covalente délocalisée : mésomérie et résonance.

Les concepts de mésomérie et de résonance seront abordés sur des molécules simples (Ex. : O_3 , SO_2) et quelques ions polyatomiques (Ex : NO_3^- , CO_3^{2-})

Prévision de la géométrie par la méthode de répulsion des paires électroniques de la couche de valence (VSEPR).

Des exemples de type AX_nE_p avec $n+p = 2, \dots, 6$, seront envisagés.

Ce modèle a déjà été introduit en terminale scientifique pour les molécules de type AX_2 , AX_3 , AX_4 , AX_3E , AX_2E_2 .

II. Cinétique des systèmes chimiques

Préambule

Il s'agit d'une présentation générale : de nombreux exemples seront développés en chimie organique. Les phénomènes de catalyse seront étudiés en seconde année.

Définition générale de la vitesse d'une réaction chimique dans le cas d'un réacteur fermé de composition uniforme : vitesses de disparition et de formation, vitesse de réaction.

Lois de vitesse ; ordre.

Influence des divers facteurs sur la vitesse : concentrations, température. Énergie d'activation.

Notion de mécanismes réactionnels en cinétique homogène. Molécularité.

Processus élémentaires ; intermédiaires de réaction, état de transition.

Approximation de l'état quasi stationnaire.

Approximation de l'étape cinétiquement déterminante.

III. Structure, réactivité et synthèse en chimie organique

Préambule

Cette étude a pour objectif principal l'initiation à la synthèse organique. La nomenclature des composés étudiés sera donnée.

III.1. Stéréochimie des molécules organiques

Représentations de Newman, de Cram et perspective.

Stéréo-isomérie de configuration : Z et E, R et S, énantiomérie et diastéréo-isomérie.

Il s'agit d'un rappel des notions abordées en classe de terminale scientifique.

L'écriture topologique des molécules (représentation sans les hydrogènes des chaînes carbonées) sera également présentée.

La représentation de Fischer est hors programme.

La nomenclature érythro-thréo ne sera pas utilisée.

Les méthodes de séparation des énantiomères seront illustrées sur un seul exemple.

Conformation : éthane, butane, cyclohexane et cyclohexanes mono- et disubstitués.

III.2. Les liaisons simples carbone-halogène

Réactions de substitution nucléophile :

mécanismes limites S_N1 et S_N2 ; stéréochimie.

Réactions d'élimination : mécanismes limites E1 et E2, stéréochimie.

Les dérivés fluorés des alcanes ne sont pas au programme.

Les alcools et les amines seront choisis comme exemples de réactifs nucléophiles.

Certaines notions de cinétique pourront être introduites à cette occasion : intermédiaires de réaction, état de transition.

A ce niveau, les diagrammes énergétiques seront tracés à l'échelle moléculaire : énergie potentielle en fonction des coordonnées réactionnelles.

A l'aide d'un exemple, on illustrera le rôle du solvant et du substrat. On se limitera à la stabilisation des charges en présence d'un solvant polaire.

L'effet électronique des substituants sera limité aux substituants alkyle.

La règle de Zaitsev ne sera pas justifiée.

III.3. Les liaisons simples carbone-oxygène

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

Passage de ROH à RX :

- par HX (mécanisme) ($X=Cl, Br, I$) ;
- par PCl_3 , PBr_3 et $SOCl_2$

Les mécanismes des réactions mettant en jeu PX_3 et $SOCl_2$ ne sont pas au programme.

Déshydratations inter- et intramoléculaire en milieu acide (mécanismes).

Programme de la deuxième période spécifique à l'option PC

I. L'architecture moléculaire

I.2. Structure électronique des molécules (suite)

Niveaux énergétiques électroniques :
- principe de construction des orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'orbitales atomiques ;

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

- utilisation du diagramme des orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires des éléments de la deuxième période ;

– théorie du champ cristallin : application aux complexes octaédriques.

Les propriétés magnétiques des complexes seront évoquées à cette occasion.

La connaissance de la série spectrochimique n'est pas exigible.

II. Thermodynamique des systèmes chimiques

II.1. Applications du premier principe de la thermodynamique

Description d'un système fermé en réaction chimique : avancement de la réaction.

Cette partie sera développée en relation avec le programme de physique.

États standard d'un constituant pur : gaz parfait et état condensé ; grandeur molaire standard.

Système fermé siège d'une transformation physico-chimique :

– énergie interne standard de réaction $\Delta_r U^\circ$ enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$, variation de ces grandeurs avec la température ;

– enthalpie standard de formation.

Les enthalpies standard $\Delta_f H^\circ$, d'ionisation, d'attachement électronique (fixation d'électrons), réticulaire et de changement d'état seront définies. Les trois premières grandeurs pourront être assimilées aux grandeurs correspondantes : énergie d'ionisation, opposé de l'affinité électronique, énergie réticulaire, définies plus précisément comme énergie interne standard à 0 K des mêmes réactions.

Les bilans thermodynamiques des réactions en solution seront vus en seconde année.

II.2. Équilibres chimiques en solution aqueuse

Préambule

La réflexion sur les phénomènes sera privilégiée en évitant toute dérive calculatoire. L'outil informatique sera utilisé comme aide à l'interprétation des résultats expérimentaux.

Présentation unitaire des bilans de transfert de particules, dans un couple donneur/accepteur : H^+ (acidobasicité), e^- (oxydoréduction), ion ou molécule (complexation et précipitation).

Relation de Guldberg et Waage :

- application aux équilibres acido-

basiques, de complexation et de précipitation (solubilité) ;

– application aux équilibres et réactions d'oxydoréduction.

La relation de Guldberg et Waage (loi d'action des masses) sera introduite à ce niveau sans démonstration.

Potentiel d'électrode ; formule de Nernst.

La formule de Nernst ne sera pas démontrée.

La notion de nombre d'oxydation sera exploitée au fur et à mesure des besoins.

Dosages acido-basiques, redox, de complexation et de précipitation.

Cette partie sera développée en travaux pratiques à l'aide des techniques suivantes : indicateurs de fin de réaction, spectrophotométrie, pH-métrie, potentiométrie et conductométrie.

III. Structure, réactivité et synthèse en chimie organique (suite)

III.4. Réactivité de la double liaison carbone-carbone

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

Les notions de contrôle cinétique et de contrôle thermodynamique d'une réaction seront développées en seconde année.

III.5. Les organomagnésiens mixtes

Préparation des organomagnésiens mixtes ; conditions expérimentales.

L'étude est limitée à celle des organomagnésiens mixtes en première année. D'autres réactions faisant intervenir d'autres organométalliques seront abordées en seconde année.

Nucléophilie, basicité des organomagnésiens mixtes.

Les réactions secondaires qui peuvent se produire lors de la préparation seront citées et le choix du solvant sera justifié. L'acido-basicité de Lewis sera introduite.

La synthèse des magnésiens acétyléniques et vinyliques sera présentée.

Réactions sur le groupe carbonyle (cétones, aldéhydes, esters, chlorures d'acyle), sur le dioxyde de carbone, sur le groupe nitrile et sur les époxydes.

On se limitera à un schéma mécanistique simple.

III.6. Élaboration de matériaux organiques thermoplastiques

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

Cette partie sera illustrée par quelques exemples de polystyrènes et de polyméthacrylates substitués.

Polymérisations anionique et radicalaire homogène :

– amorçage, propagation, cinétique globale ;

– régiosélectivité et stéréosélectivité de la polymérisation (tacticité) ;

Relation entre la structure et les propriétés macroscopiques des polymères.

Programme de la deuxième période spécifique à l'option PSI

I. L'architecture de la matière (suite)

I.3. Structure et organisation de la matière condensée

Préambule

On veillera à présenter la structure cristalline parfaite comme un cas particulier de l'état solide.

Interprétation de la cohésion des cristaux : liaisons métallique, covalente et ionique, liaisons intermoléculaires (van der Waals et liaison hydrogène).

Le carbone graphite et diamant ainsi que le silicium seront présentés comme exemple de cristaux covalents.

Les cristaux de diiode et de dioxyde de carbone seront présentés comme exemple de cristaux moléculaires.

Définitions élémentaires sur la structure cristalline : réseaux, nœuds, motifs et mailles.

La connaissance des quatorze réseaux de Bravais n'est pas au programme.

Assemblages compacts de sphères identiques : l'arrangement ABAB hexagonal compact et l'arrangement ABCABC cubique compact. Notions de coordination et de compacité.

Un assemblage pseudo-compact : le cubique centré.

Répartition des éléments métalliques selon leur structure électronique dans les trois types d'assemblages.

Existence de sites intersticiels tétraédriques et octaédriques dans les assemblages compacts cubique et hexagonal.

Seul le cas du réseau cubique pour décrire les deux types de sites et calculer leurs dimensions respectives sera étudié.

En travaux pratiques, on pourra s'aider d'un logiciel pour la visualisation des sites dans les cas les plus simples (système cubique, système hexagonal) et dans quelques systèmes plus complexes.

Assemblages ioniques :

- description des divers types de structures dérivées du réseau cubique compact selon le remplissage des sites (type NaCl, type ZnS, type CaF₂) ;
- cas du cubique CsCl ;
- relations entre type structural et rayons ioniques dans le cas des composés AB.

II. Thermodynamique des systèmes chimiques

II.1 Applications du premier principe de la thermodynamique

Description d'un système fermé en réaction chimique avancement de la réaction.

Cette partie sera développée en relation avec le programme de physique.

États standard d'un constituant pur : gaz parfait et état condensé ; grandeur molaire standard.

Système fermé siège d'une transformation physico-chimique :

- énergie interne standard de réaction $\Delta_r U^\circ$; enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$; variation de ces grandeurs avec la température ;
- enthalpie standard de formation.

Les enthalpies standard $\Delta_r H^\circ$, d'ionisation, d'attachement électronique (fixation d'électrons), réticulaire et de changement d'état seront définies. Les trois premières grandeurs pourront être assimilées aux grandeurs correspondantes : énergie d'ionisation, opposé de l'affinité électronique, énergie réticulaire, définies plus précisément comme énergie interne standard à 0 K des mêmes réactions.

II.2. Équilibres d'oxydoréduction en solution aqueuse

Préambule

L'objet du présent programme est de fournir les bases nécessaires à la compréhension des réactions en solution aqueuse, en mettant l'accent sur les processus d'oxydoréduction. Pour les

réactions acido-basiques, de précipitation et de complexation, on introduit uniquement la notion de domaine de prédominance ou d'existence d'une espèce en vue de l'établissement des diagrammes potentiel pH en deuxième année. On évitera les calculs dont le seul objectif est la détermination d'un pH.

La réflexion sur les phénomènes sera privilégiée en évitant toute dérive calculatoire. L'outil informatique sera utilisé comme aide à l'interprétation des résultats expérimentaux.

Présentation unitaire des bilans de transfert de particules, dans un couple donneur/accepteur : H⁺ (acido basicité), e⁻ (oxydoréduction), ion ou molécule (complexation et précipitation).

Relation de Guldberg et Waage ; application à la détermination des domaines de prédominance ou d'existence des espèces acido-basiques, des complexes et des précipités.

La relation de Guldberg et Waage (loi d'action des masses) sera introduite sans démonstration.

Équilibres et réactions d'oxydoréduction ; potentiel d'électrode ; formule de Nernst.

La formule de Nernst ne sera pas démontrée. La notion de nombre d'oxydation sera exploitée au fur et à mesure des besoins.

Dosages redox par potentiométrie.

Cette partie sera développée en travaux pratiques.

Travaux pratiques

Préambule

Pour que les étudiants puissent atteindre un bon niveau de connaissances et de savoir-faire dans le domaine expérimental, il convient que les sujets de travaux pratiques proposés leur permettent d'acquérir une bonne maîtrise des appareils, des méthodes et des phénomènes au programme et les habituent à les utiliser, en faisant preuve d'initiative et d'esprit critique. L'étudiant sera amené à réfléchir, à comprendre le phénomène par une série d'hypothèses, de vérifications expérimentales qui exigeront de lui initiative, savoir-faire, rigueur et honnêteté intellectuelle. On doit s'efforcer de développer une bonne faculté d'adaptation à un problème qui peut être nouveau, à condi-

tion qu'il soit présenté de façon progressive. La nouveauté peut résider dans le phénomène étudié, dans la méthode particulière ou dans l'appareillage. Dans cette hypothèse, la séance doit comporter non seulement la manipulation proprement dite, mais aussi des temps de réflexion, de construction intellectuelle, de retour en arrière, d'échanges avec le professeur.

L'utilisation d'un ordinateur, soit pour l'acquisition et le traitement de données expérimentales, soit pour comparer les résultats des mesures aux données théoriques évitera des calculs longs et répétitifs et favorisera le tracé de courbes ainsi que la représentation graphique des résultats. On pourra ainsi multiplier les expériences en faisant varier les conditions d'expérimentation, montrant en particulier l'influence des paramètres pertinents sur le phénomène étudié et renforcer ainsi le lien entre la théorie et les travaux expérimentaux par référence à des modèles de divers niveaux d'élaboration.

Les séances de travaux pratiques seront établies à partir de la liste figurant *in fine*. Elles devront permettre de juger, non seulement le savoir-faire des étudiants, mais aussi le sens critique, l'initiative, le réflexe et le comportement devant les réalités expérimentales ; un compte rendu leur sera demandé. Pour ce qui concerne l'outil informatique, il pourra être proposé d'utiliser un ordinateur en tant qu'assistant ; une procédure simple étant clairement indiquée aux étudiants, aucune connaissance préalable du matériel et des logiciels ne devra être requise, de façon à ce que la séance conserve le but unique d'évaluer les capacités en physique ou en chimie.

Les étudiants ne sont pas censés connaître des méthodes et des appareils autres que ceux figurant dans la liste donnée ci-après. En ce qui concerne ces appareils, on ne pourra exiger des étudiants qu'ils ne connaissent plus que leur principe sommaire de fonctionnement.

Par l'importance donnée à ces séances, on souhaite, en particulier, continuer à améliorer dans l'esprit des étudiants la relation qu'ils ont à faire entre le cours et les travaux pratiques et leur donner le goût des sciences expérimentales, même s'ils n'en découvrent, à ce stade, que quelques-unes des méthodes.

Thèmes et méthodes

- Présentation des règles de sécurité au laboratoire.
- Détermination d'enthalpies de réaction.
- Étude expérimentale sur quelques propriétés chimiques des corps simples et composés de la troisième période et de la colonne des halogènes.
- Vérification de la loi de Beer-Lambert.
- Méthodes de dosages volumétriques à l'aide d'indicateurs de fin de réaction.
- Tracé et exploitation de courbes de titrage par pH-métrie, conductimétrie et potentiométrie.
- Détermination des constantes thermo-

dynamiques en solution aqueuse : constante d'acidité, produit de solubilité, constante de dissociation ou de formation de complexe, potentiel standard d'oxydoréduction.

- Étude d'une cinétique chimique : vérification de l'ordre d'une réaction et détermination de la constante de vitesse. Influence de la température.

- Utilisation de modèles moléculaire et cristallin.

- Techniques de la chimie organique :
 - préparations simples ;
 - séparation et caractérisation par chromatographie colonne* et couches minces ;
 - extraction par lavage et décantation ;
 - caractérisation* des groupes fonc-

tionnels du programme ;

- recristallisation et prise de point de fusion ;

- distillations* sous pression atmosphérique et sous pression réduite ;

- hydrodistillation* ou entraînement à la vapeur d'eau.

- Certaines séances de travaux pratiques feront appel à l'utilisation d'outils informatiques :

- pour la saisie et le traitement de données ;

- pour la simulation (thermodynamique, cinétique) ;

- pour la modélisation moléculaire et la cristallographie.

- Utilisation de banques de données.

*pour l'option PC uniquement.

Programme de chimie des classes de mathématiques supérieurs BCPT

Les objectifs du programme de chimie s'inscrivent dans ceux de la rénovation des classes préparatoires biologiques. Pour l'essentiel, ils s'efforcent :

- de s'adapter aux nouveaux bacheliers, y compris ceux qui éprouvent des difficultés face à l'outil mathématique et de réduire la chute importante observée actuellement en fin de première année ;
- de moderniser leurs contenus en les rendant plus adaptés à des études surtout tournées vers la biologie, la biochimie, la chimie et la géologie ;
- d'améliorer la répartition des différentes matières, sur les deux années, pour permettre aux étudiants de mieux équilibrer leurs efforts et pour faciliter l'accès éventuel aux écoles de chimie ;
- d'explicitier davantage la rédaction du programme, afin d'en améliorer la lisibilité et d'indiquer plus clairement ses limitations et d'assurer une meilleure homogénéité des enseignements en vue des épreuves de concours.

Programme

Préambule

Les évolutions précédemment décrites se traduisent par :

- La modernisation de la chimie organique : introduction de la RMN, adaptation du choix des réactions étudiées à la biologie, approfondissement des études de mécanismes réactionnels avec un enseignement réparti sur les deux années.

- L'introduction de concepts actuels concernant la réaction chimique.

- Le remplacement des monographies de chimie minérale par un enseignement de chimie de coordination.

- Une présentation renouée de la thermodynamique chimique en relation avec la thermodynamique physique.

Les concepts et les méthodes expérimentales étudiés constituent un outil solide et performant, directement opérationnel. Leur utilisation par les étudiants leur permettra de manifester leurs qualités d'initiative et leurs aptitudes à modéliser des phénomènes complexes.

On utilisera la nomenclature officielle définie par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) défi-

nie dans ses publications :

- Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry (2nd edition, 1993), I. Mills et al., Blackwell Scientific Publications.

- Nomenclature of Inorganic Chemistry Recommendations, 1990, G.J. Leigh, Blackwell Scientific Publications.

- Nomenclature UICPA des composés organiques, R. Panico, J.-C. Richer, Masson 1994.

PREMIÈRE ANNÉE

A. Atomes et édifices chimiques

1. Structure électronique de l'atome

Séries de raies spectrales de l'atome d'hydrogène : quantification de l'énergie des atomes.

Atome à un électron ; nombres quantiques n, l, m, s ; probabilité de présence de l'électron, densité électronique.

Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène et la règle de Ritz sont hors programme.

L'équation de Schrödinger n'est pas au programme ; le professeur présentera sommairement les orbitales s, p et d.

Atome à plusieurs électrons ; principe de Pauli.

2. Classification périodique des éléments

L'objet de cette étude est de faire acquérir les diverses règles qui permettent de relier la structure électronique des atomes et la place des éléments dans la classification périodique. On signalera les analogies dans les groupes (colonnes) et les évolutions entre les groupes (lignes).

On définira l'énergie d'ionisation et l'électronégativité (au sens de Pauling).

3. Molécules diatomiques et polyatomiques

Liaison covalente : formule de Lewis pour les molécules simples, règle de l'octet, prévision de leur géométrie par la méthode de répulsion des paires électroniques de la couche de valence (dite VSEPR).

On définira la longueur de la liaison, l'énergie de liaison et le moment dipolaire.

Dans tous les cas, on précisera les doublets non liants, lacunes et électrons libres des molécules étudiées. On montrera que ces caractères peuvent être présents dans des espèces de charges variées.

La notion de liaison dative ne sera en aucun cas utilisée.

La liaison ionique est hors programme. A propos de la règle de l'octet, on donnera des exemples où cette règle, dans son sens restrictif, n'est pas appliquée.

4. Liaisons covalentes délocalisées

Conjugaison, énergie de résonance.

Mésomérie, formules mésomères.

Aromaticité.

On donnera la condition des $4n + 2$ électrons.

5. Existence de forces intermoléculaires

Liaison hydrogène.

Forces de van der Waals.

On fournira un ordre de grandeur des énergies mises en jeu.

On soulignera les conséquences sur les propriétés physiques.

B. Cinétique chimique

1. Vitesse de réaction globale en système fermé

Notion de vitesse de réaction globale.

Étude expérimentale : systèmes homogènes.

Facteurs de la cinétique (concentrations, température, pression, catalyse).

Méthodes d'études utilisant notamment la spectrophotométrie UV-visible.

On présentera la loi de Beer-Lambert.

Notion expérimentale d'ordre : exemple de réactions avec ordre et de réactions sans ordre.

Loi d'Arrhénius. Énergie d'activation.

2. Notion de mécanisme

Décomposition d'une réaction globale en actes élémentaires.

Le professeur illustrera ces notions à l'aide d'exemples de réactions par stades ou de réactions en chaîne. On présentera à cette occasion l'halogénéation des alcanes. On montrera les limites de l'état quasi stationnaire.

Étape déterminant la vitesse. Molécularité de l'acte élémentaire.

Intermédiaires réactionnels : radicaux, ions positifs et négatifs.

Notion de chemin réactionnel.

Toute étude de la théorie des collisions est hors programme.

On présentera le diagramme énergie potentielle/coordonnée de réaction.

Notion de contrôle cinétique et thermodynamique.

Cette partie pourra servir d'introduction à l'étude des mécanismes de substitution et d'élimination en chimie organique.

3. Catalyse

Caractères généraux de l'action catalytique.

On donnera un exemple de catalyse acido-basique et un exemple de catalyse d'oxydo-réduction.

Catalyse homogène.

Catalyse enzymatique à un seul substrat : constante de Michaelis, vitesse maximale.

C - Solutions aqueuses

Les calculs effectués dans le cours seront précédés d'une analyse physico-chimique et porteront sur quelques exemples simples sans procéder à une étude exhaustive de tous les cas.

1. Couples acido-basiques, pH des solutions aqueuses, exemples de courbes de titrage acido-basique, effet tampon

On utilisera la formulation de Brönsted.

Les calculs de pH se limiteront à établir le pH, dans le domaine de concentration où l'autoprotolyse du solvant n'intervient pas, de systèmes tels que le pH d'un acide faible, d'une base faible ou d'une espèce amphotère en solution.

Hors de ces cas particuliers, on limitera les calculs du pH aux cas où l'acide faible et sa base conjuguée sont dans les rapports 0,1 à 10.

L'utilisation des formules démontrées devra s'accompagner de la vérification des hypothèses limitant leur application.

Tout exercice nécessitant une équation de degré supérieur à 2 ne peut faire l'objet d'une épreuve.

La simulation numérique sera utilisée à titre d'outil.

On ne décrira ni les phénomènes de membrane ni ceux intervenant dans le fonctionnement de l'électrode de verre.

2. Complexation, précipitation de composés ioniques

Toutes les limitations du paragraphe précédent concernant les pH sont applicables.

Équilibres de complexation. Constante de dissociation.

Solubilité, produit de solubilité, facteurs de solubilité (température, effet d'ion commun, pH, complexation...)

On étudiera des cas simples et réalistes où existe une réaction nettement prépondérante.

D - Chimie organique

On illustrera par des exemples concrets (substrats, réactifs) dans les

conditions de la chimie «fine») les notions présentées.

On utilisera la nomenclature officielle en langue française.

Les réactions et les mécanismes explicitement mentionnés dans le programme sont les seuls exigibles.

L'étude des préparations et des propriétés physiques est hors programme.

1. Formules brutes, formules développées. Structure stérique des molécules

Représentations : perspective et projection de Cram, Newman et Fischer.

Règles élémentaires de la nomenclature en chimie organique.

On se limitera aux séries aliphatiques et monocycliques sans hétéroatome et aux fonctions du programme. Aucune question de cours ne pourra être posée.

Configuration ; isomérisation autour d'une double liaison (nomenclature E, Z).

Conformation.

Dans le cas du cyclohexane, on définira les termes suivants :

- substituant axial, équatorial (notion d'isomérisation cis-trans),
- formes chaise et bateau.

Les autres conformations sont exclues.

Application au cas du glucose.

Chiralité, isomérisation optique.

Configuration absolue d'un atome (nomenclature R, S ; nomenclature D, L pour les sucres et les acides α -aminés).

Cas de deux carbones asymétriques.

Nomenclature érythro-thréo dans le cas d'une paire de substituants identiques.

2. Alcènes

Addition électrophile.

On définira à cette occasion les effets inductif et mésomère d'un substituant et leurs conséquences sur la cinétique et la régiosélectivité de l'addition.

Stérosélectivité de l'halogénéation.

Régiosélectivité de l'hydrohalogénéation et de l'hydratation.

L'effet Kharash et la caractérisation des alcènes par des réactions d'addition électrophile sont hors programme.

La notion de syn et anti sera présentée.

La notion de compétition entre l'addition 1,2 et l'addition 1,4 sera présentée pour les diènes.

Fonctionnalisation par oxydation : obtention de diols, comparaison de la

stéréochimie de l'addition dans le cas du permanganate dilué à froid et dans celui d'un peracide.

Coupage oxydant (ozonolyse).

Le mécanisme d'ozonolyse est hors programme.

Équation-bilan de l'hydrogénation.

3. Dérivés monohalogénés des alcanes

Substitution nucléophile : cas limites des mécanismes S_N1 et S_N2 .

Réactions d'élimination : cas limites des mécanismes E1 et E2.

Dans les deux cas, les aspects stéréochimiques seront discutés.

L'influence du rôle du solvant est hors programme.

4. Alcools

Activation du groupement alcool. Comparaison des groupes partants OH^- , H_2O , paratoluène-sulfonate.

Le test de Lucas, la formation des éthers sont hors programme.

Application à l'élimination et à la substitution.

Comparaison des propriétés acido-basiques et de la nucléophilie avec celles des thiols.

On présentera la réaction d'oxydation des thiols conduisant au pont disulfure et la réaction inverse de réduction.

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

On n'omettra pas de signaler la toxicité des sels de chrome (VI).

5. Amines

Caractère nucléophile du doublet, basicité.

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

6. Aldéhydes et cétones

Toute étude comparative des aldéhydes et des cétones est hors programme.

Notion de tautomérie.

Addition nucléophile : intermédiaire tétraédrique, évolution.

Réaction en α du groupement carbonyle : obtention d'un carbanion en α d'un groupement électro-attracteur : énolates.

On signalera l'utilisation possible des amidures.

Aldolisation, cétoalisation, crotonisation en milieu basique, mécanisme.

On signalera le mécanisme d'élimination par carbanion ($E1_{CB}$).

Protection du groupement fonctionnel : acétalisation en milieu acide, mécanisme. Réaction avec les dérivés Y-NH₂, mécanisme.

Les propriétés stéréochimiques sont hors programme. Seule la caractérisation par la 2,4-DNPH est exigible.

Équation-bilan de l'oxydation des aldéhydes.

Réduction en alcools par les hydrures métalliques ($NaBH_4$).

On signalera l'analogie avec le NADH.

SECONDE ANNÉE

A. Thermodynamique chimique

1. État standard

Ce paragraphe ne pourra en aucun cas faire l'objet d'une question de cours, à l'écrit comme à l'oral. Les conventions utilisées devront être précisées dans les exercices et les problèmes.

Grandeurs thermodynamiques standard.

On donnera les conventions dans les cas suivants :

- corps pur : gaz, liquides, solides ;
- solution diluée : on signalera la convention utilisée en énergétique biochimique : $\Delta_r G^\circ$ à pH = 7.

2. Enthalpie de réaction

On définira l'enthalpie de réaction :

$$\Delta_r H = (\delta H / \delta \xi)_{p,T}$$

On écrira la relation entre la quantité de chaleur reçue par le système réagissant à pression et température constantes, l'enthalpie de réaction et l'avancement de la réaction.

La chaleur de réaction à volume constant et la loi de Kirchhoff sont hors programme.

Enthalpie de formation

3. Système à l'équilibre chimique

Règle des phases : variance.

Constante thermodynamique d'équilibre.

Formule de van't Hoff.

Ces relations doivent être démontrées.

4. Système proche de l'équilibre

Affinité chimique.

Variation de l'enthalpie libre d'une réaction chimique à pression et température constantes.

Lois de déplacement des équilibres.

Bilan entropique pour un avancement élémentaire : taux de production d'entropie.

$$\delta_i S / \delta t = A / T \cdot \delta x / \delta t > 0$$

B - Transfert d'électrons en solution aqueuse

Couples oxydo-réducteurs

Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydo-réduction ; formule de Nernst.

On admettra la formule de Nernst sans démonstration.

Application : mesure du pH ; courbes de titrage oxydo-réducteur ; lecture de diagrammes potentiel-pH.

La construction complète d'un diagramme potentiel-pH n'est pas au programme. Les diagrammes potentiel-pH seront utilisés pour la prédiction des réactions thermodynamiquement possibles. A propos de la stabilité des solutions aqueuses des couples étudiés, on signalera que la thermodynamique, seule prise en compte par la formule de Nernst, ne peut interpréter des phénomènes conditionnés par la cinétique ; ceci ne fera l'objet d'aucune question.

On ne décrira ni les phénomènes de membrane ni ceux intervenant dans le fonctionnement de l'électrode de verre.

On présentera le couple : NADH/NAD⁺

C - Chimie de coordination

Les exemples seront choisis dans la chimie du fer et dans celle du zinc.

1. Définitions

Composés de coordination.

Ligand (monodentate, polydentate).

Liaison métal-ligand.

La liaison en retour est hors programme.

2. Structure idéale octaédrique, tétraédrique, plan-carré. Stéréochimie des complexes octaédriques

L'effet Jahn-Teller est hors programme.

3. Réactions de substitution des ligands

Équilibres successifs.

Constante de stabilité.

On pourra utiliser les ligands suivants : ammoniac, éthylènediamine, diéthyl-ènetriamine.

Chélate et contrôle entropique.

4. Présentation élémentaire de la levée de la dégénérescence dans le cas des complexes octaédriques

On limitera les exemples à ceux du fer.

Applications au magnétisme (champ fort, champ faible), et aux spectres d'absorption par transition électronique.

Toute présentation dans le cadre de la théorie des groupes est hors programme.

5. Influence de la liaison métal-ligand sur les propriétés chimiques du métal

Modification des propriétés redox.

6. Influence de la liaison métal-ligand sur les propriétés du ligand

Toute notion de structure tridimensionnelle est hors programme

Propriétés acido-basiques des complexes hexaaqua-métal.

Complexes polynucléaires par pont hydroxo.

D - Chimie organique

On illustrera par des exemples concrets (substrats, réactifs dans les conditions de la chimie «fine») les notions présentées.

On utilisera la nomenclature officielle en langue française.

Les réactions et les mécanismes explicitement mentionnés dans le programme sont les seuls exigibles.

L'étude des préparations et des propriétés physiques est hors programme.

1. Détermination des structures par spectroscopie RMN du proton

Principe de la spectroscopie RMN du proton.

Ces méthodes doivent être vues comme des outils.

Déplacement chimique, couplage du premier ordre, intégration.

Ce paragraphe ne pourra en aucun cas faire l'objet d'une question de cours, à l'écrit comme à l'oral.

Des tables de valeurs numériques devront être obligatoirement fournies à l'étudiant : aucune valeur caractéristique de déplacement chimique ou de couplage n'a à être exigée.

On admettra l'existence d'un spin nucléaire 1/2. On se limitera à introduire la RMN comme l'interaction de moments magnétiques «classiques» avec le champ magnétique, le moment magnétique ne pouvant prendre que deux orientations. Les équations de Bloch et la précession de Larmor sont strictement hors programme.

Toute notion de diastéréotopie est hors programme.

2. Benzène et dérivés monosubstitués

Substitution électrophile aromatique : mécanisme général, alkylation, acylation, nitration et halogénéation.

Les réactions de sulfonation et de diazotation sont hors programme.

Orientation de la substitution électrophile sur le benzène substitué.

On utilisera à cette occasion les effets inductif et mésomère d'un substituant et leurs conséquences sur la cinétique et la régiosélectivité de la substitution.

Influence du noyau et de ses substituants sur les propriétés acido-basiques des groupements hydroxy et amino.

On comparera l'ionisation des alcools et du phénol.

3. Organomagnésiens mixtes, organolithiens

Préparation des organomagnésiens mixtes. Conditions expérimentales.

Seule la forme R-MgX sera présentée.

On se limitera à l'éthoxyéthane et au tétrahydrofurane comme solvant.

Nucléophilie, basicité des organomagnésiens mixtes et des organolithiens.

On signalera la réaction de substitution des dérivés halogénés et ses conséquences sur la préparation.

Addition sur la fonction carbonyle : réactions avec les aldéhydes, cétones, esters et le dioxyde de carbone.

Toutes les réactions avec les halogènes ou le dioxygène sont hors programme.

Dans le cas du dioxyde de carbone, on se limitera à l'obtention de l'acide carboxylique.

4. Acides carboxyliques

Activation de la fonction acide (chlorure d'acyle anhydride d'acide), application à la synthèse des esters.

Préparation du chlorure d'acyle par action du chlorure de thionyle sur l'acide correspondant.

Préparation de l'anhydride par action du carboxylate sur le chlorure d'acyle.

On donnera le mécanisme uniquement dans le cas de l'utilisation du chlorure d'acyle.

Hydrolyse des esters en milieu basique. Mécanisme.

Hydrolyse des nitriles en milieu acide. Mécanisme.

Toute autre réaction des nitriles est hors programme.

Réaction de décarboxylation : influence de la stabilité du carbanion formé.

5. Synthèse malonique

Alkylation des diesters maloniques.

Hydrolyse en milieu basique, décarboxylation en milieu acide.

Cette synthèse est choisie par analogie avec les réactions biologiques mettant en jeu des alkylations de carbone activé et de décarboxylations. Le mécanisme de la décarboxylation est hors programme.

6. Liaison peptidique

Hydrolyse en milieu acide et en milieu basique d'une fonction amide et comparaison.

Construction d'une chaîne peptidique comme exemple de protection-déprotection.

Protection de NH₂ par le groupement tertbutoxycarbonyl (BOC) : tBuO-CO- Protection de -COOH par estérification, couplage induit par la dicyclohexylcarbodiimide (DCC):



Les mécanismes de ces réactions sont hors programme.

Travaux pratiques

Le programme de TP regroupe les thèmes des deux années. La répartition se fera en fonction des enseignements théoriques.

Aucun principe de fonctionnement d'appareil de mesure n'est à connaître (balance monoplateau, multimètre,

générateur BF, oscilloscope, pH-mètre, millivoltmètre, conductimètre, spectrophotomètre). Une notice simplifiée indiquant les principales fonctions et réglages devra être fournie à l'étudiant lors de l'évaluation.

Les étudiants devront savoir manipuler l'ensemble des instruments cités.

Le professeur insistera sur les règles de sécurité à mettre en œuvre lors des différents thèmes.

La liste des thèmes est donnée à titre indicatif (les commentaires sont en **gras** et le matériel en *italique*).

- Présentation des règles de sécurité dans un laboratoire de chimie.

On insistera en particulier sur le port des lunettes de sécurité et l'utilisation des poires d'aspiration.

- Dosages volumétriques à l'aide d'indicateurs colorés.

- Tracé et exploitation de courbes de titrages acido-basiques et de titrage par précipitation.

Électrode de référence. Électrode de verre. pH-mètre. Cellule conductimétrique. Conductimètre.

- Détermination de constantes d'équilibre : constante d'acidité, produit de solubilité.

- Vérification de la loi de Beer-Lambert. Étude d'un indicateur coloré, point isobestique.

Spectrophotomètre.

- Cinétique chimique : vérification de l'ordre d'une réaction et détermination de la constante de vitesse. Influence de la température.

Bain thermostaté.

- Étude thermodynamique d'une pile.

- Tracé et exploitation de courbes de titrages redox. Détermination expérimentale de potentiels standard et de constantes thermodynamiques.

Électrode métallique. Millivoltmètre

- Tracé partiel d'un diagramme potentiel-pH.

- Utilisation de modèles moléculaires. *Modèles moléculaires.*

- Techniques de la chimie organique :

- Montage d'une expérience à reflux.

Verrerie rodée : ballon, réfrigérant, ampoule à additionner à tube de respiration.

Le protocole opératoire détaillé devra être fourni à l'étudiant.

- Montage en condition anhydre.

Les montages sous gaz inerte sont hors programme.

- Extraction par lavage et décantation.

Ampoule à décanter.

- Filtration sous vide.

- Évaporation sous vide.

Évaporateur rotatif.

- Distillation.

Montage de distillation à pression atmosphérique.

- Recristallisation, prise d'un point de fusion.

Appareil à point de fusion. Polarimètre.

- Mesure d'un pouvoir rotatoire.

Séparation sur couche mince.

- Chromatographie.

- Interprétation de spectres RMN.

On restera strictement dans le cadre du programme.

- Détermination de la formule d'un complexe et de sa constante de dissociation.

- Synthèse d'un complexe inorganique.

- Utilisation de données bibliographiques pour interpréter quelques réactions des ions en solution aqueuse.

CRC Handbook of chemistry and Physics. Usuel de chimie générale et minérale.

Programme de chimie et technologie chimique

L'enseignement de la chimie a pour objectif d'en donner une vue équilibrée entre ses aspects de science expérimentale, débouchant sur d'importantes réalisations industrielles et ses aspects de science théorique faisant appel à la modélisation et susceptible de déductions logiques.

Un autre objectif est de faire prendre conscience aux étudiants que la chimie participe au développement d'autres disciplines scientifiques, comme la physique, la biologie et les géosciences.

L'enseignement de la chimie et technologie chimique dans la filière TPC vise à faire acquérir des connaissances et des savoir-faire tant expérimentaux que théoriques afin que les futurs ingénieurs ou chercheurs soient initiés à une véritable attitude scientifique. Les spécificités de cette démarche en chimie (approche expérimentale, raisonnement qualitatif ou par analogie, modélisation non mathématique) seront soulignées.

Programme

Préambule

Le programme de la filière TPC forme un ensemble cohérent réparti sur les deux années.

L'enseignement de la chimie y est abordé selon trois axes complémentaires :

- un axe expérimental important qui met en jeu les techniques de base et les outils de modélisation et de simulation ;
- un axe conceptuel qui permet d'acquérir les notions de base théorique ;
- un axe orienté vers les applications qui présente ou illustre les concepts et notions fondamentales dans le domaine des matériaux et de la synthèse organique.

La démarche expérimentale qui s'inscrit dans la continuité des programmes de l'enseignement du

second degré, en particulier des séries sciences et technologies de laboratoire, doit être privilégiée. La réflexion sur les phénomènes doit primer sur toute dérivation calculatoire. Les exercices qui ne font place qu'à l'application des mathématiques doivent être bannis.

Les travaux pratiques (TP) sont les temps forts de cet enseignement.

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

Le programme, dans son approche théorique, est soigneusement articulé et abondamment commenté. Toute liberté pédagogique est laissée au professeur pour l'étude des divers sujets, tant théoriques que pratiques.

Les programmes innoveront :

- sur le plan conceptuel, par l'introduction de l'approximation des orbitales frontières et de la théorie de Hückel sur des exemples simples choisis en chimie organique ;
- sur le plan expérimental, par l'utilisation de la spectroscopie IR et RMN pour la détermination des structures ;
- sur le plan des applications, par l'introduction d'un module de chimie des matériaux. Celui-ci regroupe en un tout cohérent quelques connaissances et savoir-faire indispensables au futur ingénieur.

Les pratiques d'évaluation impliquent la connaissance de tout le programme.

Elles doivent refléter la spécificité de la filière TPC, en évitant tout formalisme excessif et en étant proches des réalités expérimentales ou technologiques et des applications pratiques.

D'une manière générale, l'évaluation des savoir-faire expérimentaux, est une

nécessité compte tenu des objectifs de la filière.

Les connaissances exigibles sont strictement limitées au programme et à ses commentaires.

PREMIERE ANNÉE

I. L'architecture de la matière

I.1. Le modèle quantique de l'atome et la classification périodique

Préalablement à l'étude théorique, on réalisera une étude expérimentale portant sur quelques propriétés chimiques des corps simples et composés des éléments de la troisième période et de la colonne des halogènes.

Programme

(Les programmes sont imprimés en caractères maigres et les commentaires en gras).

Interprétation du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

Commentaires

Les limites du modèle de Bohr permettront d'introduire le modèle quantique.

Aucune question de cours ni aucun calcul ne seront posés sur le modèle de Bohr.

Résultats de l'équation de Schrödinger pour un atome hydrogénoïde : probabilité de présence de l'électron pour un atome hydrogénoïde.

Nombres quantiques n , l , m_l ; orbitales atomiques s , p et d .

L'équation de Schrödinger n'est pas au programme.

Atomes polyélectroniques : facteurs d'écran (règles de Slater) ; énergie et rayon des orbitales de Slater.

La connaissance des expressions analytiques des orbitales et des valeurs numériques des facteurs d'écran n'est pas exigible.

Spin de l'électron ; nombres quantiques de spin s et m_s .

Configuration électronique des atomes dans leur état fondamental ; principe de Pauli, règle de Klechkovski et règle de Hund.

Classification périodique des éléments à partir du modèle quantique de l'atome.

Seule la classification en 18 colonnes recommandée par l'UICPA (1989) sera présentée.

Périodicité des propriétés atomiques : énergie d'ionisation, affinité électronique, électro-négativité de Mulliken ; rayons covalents, métalliques et ioniques.

Les évolutions et les analogies dans les colonnes et les lignes, y compris pour les séries de transition, seront mis en évidence.

L'existence d'autres échelles d'électro-négativité en particulier celle de Pauling sera signalée.

Les notions de pouvoir polarisant et de polarisabilité seront introduites qualitativement en se limitant à donner quelques exemples des conséquences du champ électrique à la surface d'un cation : solvation des petits ions, caractère acide des oxydes de degré supérieur par exemple.

1.2. Structure électronique des molécules

Liaison covalente localisée : notation de Lewis.

Règle de l'octet et règle des dix huit électrons.

Liaison covalente délocalisée : mésomérie et résonance.

Les concepts de mésomérie et de résonance seront abordés sur des molécules simples (Ex: O_3 , SO_2) et quelques ions polyatomiques (Ex : NO_3^- , CO_3^{2-})

Prévision de la géométrie par la méthode de répulsion des paires électroniques de la couche de valence (VSEPR).

Des exemples de type AX_nE_p avec $n+p = 2, \dots, 6$ seront envisagés.

Ce modèle a déjà été introduit en terminale scientifique pour les molécules de type AX_2 , AX_3 , AX_4 , AX_3E , AX_2E_2 .

Niveaux énergétiques électroniques :
– principe de construction des orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'orbitales atomiques ;

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

– utilisation du diagramme des orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires des éléments de la deuxième période ;

– théorie du champ cristallin : application aux complexes octaédriques.

Les propriétés magnétiques des complexes seront évoquées à cette occasion. La connaissance de la série spectrochimique n'est pas exigible.

1.3. Structure et organisation de la matière condensée

Préambule

On veillera à présenter la structure cristalline parfaite comme un cas particulier de l'état solide.

Interprétation de la cohésion des cristaux : liaisons métallique, covalente et ionique, liaisons intermoléculaires (van der Waals et liaison hydrogène).

De l'ordre au désordre : exemple des amorphes (verres), des liquides.

Les cristaux de diiode et de dioxyde de carbone seront présentés comme exemple de cristaux moléculaires.

Définitions élémentaires sur la structure cristalline : réseaux, nœuds, motifs et mailles.

La connaissance des quatorze réseaux de Bravais n'est pas au programme.

Assemblages compacts de sphères identiques : l'arrangement ABAB hexagonal compact et l'arrangement ABCABC cubique compact.

Coordinance et compacité.

Un assemblage pseudo-compact : le cubique centré.

Existence de sites intersticiels tétraédriques et octaédriques dans les assemblages compacts.

Le cas du réseau cubique compact sera seul utilisé pour décrire les deux types de sites et calculer leurs dimensions respectives. L'aide d'un logiciel pour la visualisation des sites dans les cas les plus simples (système cubique, système hexagonal) et dans quelques systèmes plus complexes est possible.

Assemblages ioniques :

– description des divers types de structures dérivées du réseau cubique faces centrées selon le remplissage des sites (type NaCl, type ZnS, type CaF_2) ;

– cas du réseau cubique simple CsCl ;

– relations entre type structural et rayons ioniques dans le cas des composés AB.

Le modèle covalent : description de la structure du diamant, du graphite et du silicium.

Existence de bandes d'énergie pour distinguer conducteurs, isolants, semi-conducteurs.

La théorie des bandes n'est pas au programme.

Du cristal parfait au cristal réel : exemple de la non stoechiométrie de FeO.

L'intérêt de la non stoechiométrie pour l'interprétation de certaines propriétés physiques (conductivité électrique...) sera signalé.

II. Thermodynamique et cinétique des systèmes chimiques

II.1. Applications du premier principe de la thermodynamique

Description d'un système fermé en réaction chimique : avancement de la réaction.

Cette partie sera développée en relation avec le programme de physique.

États standard d'un constituant pur : gaz parfait et état condensé ; grandeur molaire standard.

Système fermé siège d'une transformation physico-chimique :

– énergie interne standard de réaction $\Delta_r U^\circ$, enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$, variation de ces grandeurs avec la température ;

– enthalpie standard de formation.

Les enthalpies standard $\Delta_r H^\circ$, d'ionisation, d'attachement électronique (fixation d'électrons), réticulaire et de changement d'état seront définies.

Les trois premières grandeurs pourront être assimilées aux grandeurs correspondantes : énergie d'ionisation, opposé de l'affinité électronique, énergie réticulaire, définies plus précisément comme énergie interne standard à 0 K des mêmes réactions.

Les bilans thermodynamiques des réactions en solution seront vus en seconde année.

II.2. Équilibres chimiques en solution aqueuse

Préambule

La réflexion sur les phénomènes sera privilégiée en évitant toute dérive

calculatoire. L'outil informatique sera utilisé comme aide à l'interprétation des résultats expérimentaux.

Présentation unitaire des bilans de transfert de particules, dans un couple donneur/accepteur : H^+ (acido-basicité), e^- (oxydoréduction), ion ou molécule (complexation et précipitation).

Relation de Guldberg et Waage :

- application aux équilibres acido-basiques, de complexation et de précipitation (solubilité) ;

La relation de Guldberg et Waage (loi d'action des masses) sera introduite à ce niveau sans démonstration.

- application aux équilibres et réactions d'oxydoréduction.

Potentiel d'électrode ; formule de Nernst.

La formule de Nernst ne sera pas démontrée. La notion de nombre d'oxydation sera exploitée au fur et à mesure des besoins.

Dosages acido-basiques, redox, de complexation et de précipitation

Cette partie sera développée en travaux pratiques à l'aide des techniques suivantes : indicateurs de fin de réaction, spectrophotométrie, pH-métrie, potentiométrie et conductimétrie.

II.3. Cinétique des systèmes chimiques

Préambule

Il s'agit d'une présentation générale : de nombreux exemples seront développés en chimie organique. Les phénomènes de catalyse seront étudiés en seconde année.

Définition générale de la vitesse d'une réaction chimique dans le cas d'un réacteur fermé de composition uniforme : vitesses de disparition et de formation, vitesse de réaction.

Lois de vitesse ; ordre.

Influence des divers facteurs sur la vitesse : concentrations, température. Énergie d'activation.

Notion de mécanismes réactionnels en cinétique homogène. Molécularité.

Processus élémentaires ; intermédiaires de réaction, état de transition.

Approximation de l'état quasi stationnaire.

Approximation de l'étape cinétiquement déterminante.

III. Structure, réactivité et synthèse en chimie organique

Préambule

Cette étude a pour objectif principal l'initiation à la synthèse organique.

III.1. Notions de spectroscopie IR et RMN ; aide à la détermination des structures

Préambule

Ce paragraphe ne pourra en aucun cas faire l'objet d'une question de cours lors de l'évaluation des connaissances des étudiants. Les méthodes présentées doivent être considérées comme des outils nécessaires à la détermination des structures et seront utilisées tout au long de l'année.

Principe de la spectroscopie IR :

Notions qualitatives sur les modes normaux de vibration moléculaire.

Les bandes caractéristiques des principaux groupes fonctionnels seront présentées.

Principe de la spectroscopie RMN : notion de déplacement chimique du proton, constante de couplage, courbe d'intégration.

L'existence d'un spin nucléaire sera admise. On se limitera à introduire la RMN comme l'interaction de moments magnétiques «classiques» avec le champ magnétique.

Les équations de Bloch et la précession de Larmor sont strictement hors programme.

Toute notion de diastéréotopie est hors programme.

On se limitera à la RMN du proton et aux couplages du premier ordre $AmXp$.

On utilisera des tables de données (fréquences IR, déplacements chimiques en RMN) pour la détermination de structures simples. Aucune valeur caractéristique de déplacement chimique ou de couplage ne sera exigée.

III.2. Stéréochimie

Représentations de Newman, de Cram et perspective.

L'écriture topologique des molécules (représentation sans les hydrogènes des chaînes carbonées) sera également présentée.

Stéréo-isomérie de configuration : Z et E, R et S, énantiomérie et diastéréo-isomérie.

La représentation de Fischer est hors programme.

La nomenclature érythro-thréo ne sera pas utilisée.

Les méthodes de séparation des énantiomères seront illustrées sur un seul exemple.

Conformation : éthane, butane, cyclohexane et cyclohexanes mono- et disubstitués.

II.3. Les liaisons simples carbone-halogène

Réactions de substitution nucléophile : mécanismes limites S_N1 et S_N2 ; stéréochimie.

Les dérivés fluorés des alcanes ne sont pas au programme.

On choisira entre autres les alcools et les amines comme exemples de réactifs nucléophiles.

Réactions d'élimination : mécanismes limites $E1$ et $E2$, stéréochimie.

Certaines notions de cinétique pourront être introduites à cette occasion : intermédiaires de réaction, état de transition.

A ce niveau, les diagrammes énergétiques seront tracés à l'échelle moléculaire : énergie potentielle en fonction des coordonnées réactionnelles.

A l'aide d'un exemple, on illustrera le rôle du solvant et du substrat. On se limitera à la stabilisation des charges en présence d'un solvant polaire.

L'effet électronique des substituants sera limité aux substituants alkyle.

La règle de Zaitzev ne sera pas justifiée.

III.4. Les liaisons simples carbone-oxygène

Obtention d'éther-oxydes : synthèse de Williamson (mécanisme).

Passage de ROH à RX :

- par HX (mécanisme) ($X=Cl, Br, I$) ;
- par PCl_3, PBr_3 et $SOCl_2$.

Les mécanismes des réactions mettant en jeu PX_3 et $SOCl_2$ ne sont pas au programme.

Déshydratations inter- et intramoléculaire en milieu acide (mécanismes).

III.5 Réactivité de la double liaison carbone-carbone

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

Les notions de contrôle cinétique et de contrôle thermodynamique d'une réaction seront développées en seconde année.

III.6. Les organomagnésiens mixtes

Préparation des organomagnésiens mixtes ; conditions expérimentales.

L'étude est limitée en première année à celle des organomagnésiens mixtes. D'autres réactions faisant intervenir d'autres organométalliques seront abordées en seconde année.

Nucléophilie, basicité des organomagnésiens mixtes.

Les réactions secondaires qui peuvent se produire lors de la préparation seront citées et le choix du solvant sera justifié. L'acido-basicité de Lewis sera introduite.

La synthèse des magnésiens acétyléniques et vinyliques sera présentée.

Réactions sur le groupe carbonyle (cétones, aldéhydes, esters, chlorures d'acyle), sur le dioxyde de carbone, sur le groupe nitrile et sur les époxydes.

On se limitera à un schéma mécanistique simple.

III.7. Élaboration de matériaux organiques thermoplastiques

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

Cette partie sera illustrée grâce à quelques exemples de polystyrènes et de polyméthacrylates substitués.

Polymérisations anionique et radicalaire homogène :

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

Relation entre la structure et les propriétés macroscopiques des polymères.

Travaux pratiques

Préambule

Pour que les étudiants puissent atteindre un bon niveau de connaissances et de savoir-faire dans le domaine

expérimental, il convient que les sujets de travaux pratiques proposés leur permettent d'acquérir une bonne maîtrise des appareils, des méthodes et des phénomènes au programme et les habituent à les utiliser, en faisant preuve d'initiative et d'esprit critique. L'étudiant sera amené à réfléchir, à comprendre le phénomène par une série d'hypothèses, de vérifications expérimentales qui exigeront de lui initiative, savoir-faire, rigueur et honnêteté intellectuelle. On doit s'efforcer de développer une bonne faculté d'adaptation à un problème qui peut être nouveau, à condition qu'il soit présenté de façon progressive. La nouveauté peut résider dans le phénomène étudié, dans la méthode particulière ou dans l'appareillage. Dans cette hypothèse, la séance doit comporter non seulement la manipulation proprement dite, mais aussi des temps de réflexion, de construction intellectuelle, de retour en arrière, d'échanges avec le professeur.

L'utilisation d'un ordinateur, soit pour l'acquisition et le traitement de données expérimentales, soit pour comparer les résultats des mesures aux données théoriques évitera des calculs longs et répétitifs et favorisera le tracé de courbes ainsi que la représentation graphique des résultats. On pourra ainsi multiplier les expériences en faisant varier les conditions d'expérimentation, montrant en particulier l'influence des paramètres pertinents sur le phénomène étudié et renforcer ainsi le lien entre la théorie et les travaux expérimentaux par référence à des modèles de divers niveaux d'élaboration.

Les séances de travaux pratiques seront établies à partir de la liste figurant *in fine*. Elles devront tenir compte de l'esprit dans lequel aura été dispensé l'enseignement, conformément aux indications données ci-dessus. Elles devront permettre de juger, non seulement le savoir-faire des étudiants, mais aussi le sens critique, l'initiative, le réflexe et le comportement devant les réalités expérimentales; un compte rendu leur sera demandé. Pour ce qui concerne l'outil informatique, il pourra être proposé d'utiliser un ordinateur en tant qu'assistant ; une procédure simple étant clairement indiquée aux

étudiants, aucune connaissance préalable du matériel et des logiciels ne devra être requise, de façon à ce que la séance conserve le but unique d'évaluer les capacités en physique ou en chimie.

Les étudiants ne sont pas censés connaître des méthodes et des appareils autres que ceux figurant dans la liste donnée ci-après. En ce qui concerne ces appareils, on ne pourra exiger des étudiants qu'ils ne connaissent plus que leur principe sommaire de fonctionnement.

Par l'importance donnée à ces séances, on souhaite, en particulier, continuer à améliorer dans l'esprit des étudiants la relation qu'ils ont à faire entre le cours et les travaux pratiques et leur donner le goût des sciences expérimentales, même s'ils n'en découvrent, à ce stade, que quelques-unes des méthodes.

Thèmes et méthodes

- Présentation des règles de sécurité au laboratoire.
- Détermination d'enthalpies de réaction.
- Étude expérimentale sur quelques propriétés chimiques des corps simples et composés de la troisième période et de la colonne des halogènes.
- Vérification de la loi de Beer-Lambert.
- Méthodes de dosages volumétriques à l'aide d'indicateurs de fin de réaction.
- Tracé et exploitation de courbes de titrage par pH-métrie, conductimétrie et potentiométrie.
- Détermination des constantes thermodynamiques en solution aqueuse : constante d'acidité, produit de solubilité, constante de dissociation ou de formation de complexe, potentiel standard d'oxydoréduction.
- Étude d'une cinétique chimique : vérification de l'ordre d'une réaction et détermination de la constante de vitesse. Influence de la température.
- Utilisation de modèles moléculaire et cristallin.
- Techniques de la chimie organique :
 - préparations simples ;
 - séparation et caractérisation par chromatographie colonne, couches minces et en phase gazeuse ;
 - extraction par lavage et décantation ;

- caractérisation des groupes fonctionnels du programme ;
- recristallisation et prise de point de fusion ;
- distillations sous pression atmosphérique et sous pression réduite ;
- hydrodistillation ou entraînement à la vapeur d'eau.
- Certaines séances de travaux pratiques feront appel à l'utilisation d'outils informatiques :
 - pour la saisie et le traitement de données ;
 - pour la simulation (thermodynamique, cinétique, spectres IR et RMN) ;
 - pour la modélisation moléculaire et la cristallographie.
- Utilisation de banques de données.

Liste de matériel nécessaire au fonctionnement des activités expérimentales

Lunettes, gants, poires d'aspiration.
*Balance électronique.

*Spectrophotomètre UV-visible.
Verrerie usuelle de dosage : burette, fiole jaugée, pipette.
*Agitateur magnétique.
*pH-mètre,
*conductimètre,
*millivoltmètre interfacés à l'ordinateur.
Électrodes de référence, électrode de verre, électrodes métalliques.
Cellule de conductimétrie.
Bain thermostaté.
Modèles moléculaires et cristallins.
Le poste de chimie organique : chauffage électrique, agitateurs magnétiques chauffants, réacteurs rodés, ampoule de coulée, ampoule à décanter, réfrigérant, trompe à eau, matériel de filtration, évaporateur rotatif.
Montages de distillation sous pression atmosphérique et sous pression réduite.
Matériel de chromatographie sur couches minces, sur colonne et en

phase gazeuse.
*Banc Kofler.
*Réfractomètre.
Étuve.
*Ordinateur avec écran couleur et imprimante.
Logiciels :

- de saisie et de traitement de données (tableur) ;
- de simulation (thermodynamique, cinétique, spectres IR et RMN) ;
- de modélisation moléculaire et de cristallographie ;
- banques de données informatisées.

 CRC Handbook of Chemistry and Physics.
Usuel de chimie générale et minérale.
** Appareils dont le principe de fonctionnement n'a pas à être connu des étudiants.*



**5-8 DÉCEMBRE
UTRECHT, PAYS-BAS**

Tous les jours de 10 heures à 18 heures

Billets gratuits et informations

Les billets d'entrée gratuits sont disponibles bien avant l'ouverture du Salon. Consultez Mme Nicole Schuch pour tout renseignement et toute demande de réservation de billets de faveur.

Gamma Expo Marketing

64, rue Jean-Pierre Timbaud, F - 75011 Paris.
Téléphone 01 - 435 - 501 00. Téléfax 01 - 435 540 77.

Votre prochain rendez-vous!

Réservez d'ores et déjà une ou plusieurs journées pour venir visiter le plus important salon européen du traitement des déchets et des techniques de l'environnement.

Plus de 500 exposants européens y présenteront les réalisations les plus marquantes dans ce domaine. Voici sous une forme résumée la nomenclature du Salon: Equipements, procédés et services pour le traitement des déchets de toute nature, leur purification et leur recyclage, techniques de recyclage et de récupération, équipements pour le stockage, le transport et la destruction des déchets.

Quel que soit le mode de traitement que vous ayez adopté et quels que soient les problèmes que ce mode soulève chez vous, Ecotech-Europe '95 vous apportera une solution, si spécifique soit-elle. Ne manquez pas ce Salon, car le prochain n'aura lieu qu'en 1997.

Foire Royale Néerlandaise (Jaarbeurs),
Boîte Postale 8500, NL-3503 RM Utrecht, Pays-Bas.
Téléphone (30) 955 911. Téléfax (30) 940 379.
Télex 47132 jaarb nl.
Internet: <http://www.qqq.com/ecotech/index.html>
E-mail: Jaarbeurs@infotree.nl



Le salon de l'environnement le plus spécialisé d'Europe... Ecotech-Europe '95

NO. 1 MONDIAL DU PLASTIQUE ET DU CAOUTCHOUC

Décisions pour l'avenir

K'95. Le Forum Mondial du secteur du Plastique et du Caoutchouc, les meilleurs producteurs mondiaux de matières premières, constructeurs de machines et transformateurs y proposent une base d'information unique au monde.

Des interlocuteurs compétents vous familiarisent avec les derniers développements afin que vous preniez vos décisions d'avenir en toute sécurité.

Düsseldorf
5-12.10.1995

Messe  Düsseldorf
PROMESSA
3, rue du Pont - 28700 Bleury - Téléphone: (16) 37311766 - Fax: (16) 37311764

'95

13ÈME FOIRE INTERNATIONALE - PLASTIQUE ET CAOUTCHOUC