L'Act. Chim. (E) 1996,1, 23-26

Les classes préparatoires, filière physique et chimie : programme de chimie de la 2e année

Le programme de chimie de 2e année des classes préparatoires PC, qui vient d'être officiellement arrêté, et qui est reproduit ci-dessous, complète la présentation des programmes de 1re année des classes préparatoires, et de 2e année des classes CB, publiée dans *L'Actualité Chimique* (août-septembre 1995, p. 27-43).
Nous tenons à remercier le ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, et plus particulièrement le bureau DGES 8, qui nous a procuré le document officiel et qui nous a autorisés à le publier.
Nous espérons ainsi contribuer à l'information de ceux de nos lecteurs qui sont intéressés ou directement concernés par la formation en chimie des futurs élèves des écoles d'ingénieurs.

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.

Préambule

Le programme de chimie de la filière Physique et Chimie (PC) comporte conjointement celui de la classe de seconde année, fixé par le présent texte, et celui de la classe de première année PCSI, fixé par l'arrêté du 3 Juillet 1995, publié au *BOEN* (hors série du 20 juillet 1995, volume 2).

Le programme de la classe de PC forme un ensemble cohérent avec celui de la classe de PC-SI, option PC.

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.

Le programme, dans son approche théorique, est soigneusement articulé et abondamment commenté.

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

Seconde année PC

Programme et commentaires

Les programmes sont imprimés en caractères gras et les commentaires en maigre.

I - Thermodynamique

I.1 - Définitions des fonctions d'état F et G

Programme

Énergie libre *F* (énergie de Helmholtz) et enthalpie libre *G* (énergie de Gibbs).

Variation élémentaire des fonctions d'état entropie d*S*, énergie de Helmholtz

d*F* et enthalpie libre d*G*, dans le cas d'une transformation physico-chimique. Relation de Gibbs-Helmholtz.
Commentaires
Cette partie sera développée en liaison avec le programme de physique.

I.2 - Notion de potentiel chimique

Définition du potentiel chimique ; expression de l'enthalpie libre en fonction des potentiels chimiques, relation de Gibbs-Duhem ; variations du potentiel chimique avec la pression et la température.
Le potentiel chimique pourra être présenté comme un cas particulier de grandeur molaire partielle. L'exemple des volumes molaires partiels pourra être donné.
Expression du potentiel chimique :
– pour un gaz parfait en mélange idéal ;
– pour un constituant d'un mélange condensé idéal ;
– pour un constituant soluté d'une solution diluée.
L'expression du potentiel chimique pour un gaz parfait en mélange idéal sera établie. Son expression sera admise dans les autres cas.
États standard ; notions d'activité et de coefficient d'activité.
Les lois de Raoult et de Henry seront présentées comme des résultats expérimentaux.
Les notions d'activité et de coefficient d'activité seront présentées à l'occasion de l'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires d'espèces moléculaires.
Pour le constituant condensé, on indiquera la convention mélange (référence au corps pur) et la convention solution (référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée).
Aucune question de cours ne sera posée aux étudiants sur les notions d'activité et de coefficient d'activité.

I.3 - Équilibres chimiques

Entropie standard de réaction $\Delta_r S°$ et enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G°$; variation avec la température.
Grandeurs standard de formation, entropie molaire standard $S°_m$, capacité calorifique molaire standard à pression constante $C_p°_m$.
Affinité chimique : définition, sens d'évolution possible d'un système.
Définition de la constante d'équilibre thermodynamique $K°$.
Par définition de $K°$: $\Delta_r G° = - RT.\ln K°$.
Expression de l'affinité chimique en fonction de la constante d'équilibre et du produit Π :
$A = A° - RT \ln \Pi$
Le produit Π est appelé aussi quotient Q de la réaction.
Variance, facteurs d'équilibre (p, T, x_i).
Variation de la constante d'équilibre avec la température ; relation de van't Hoff.
Lois de déplacement des équilibres : influence de T et de p, de l'introduction d'un constituant actif et d'un constituant inactif.
Les cas de rupture d'équilibre seront évoqués.

I.4 - Équilibres de phases dans le cas des mélanges binaires

Équilibres liquide/vapeur, étude isobare et étude isotherme, miscibilité totale ou nulle à l'état liquide.
Les cas d'azéotropie seront présentés.
Cette étude sera complétée en travaux pratiques par celle de la distillation, de l'hydrodistillation ou de l'entraînement à la vapeur d'eau.
Équilibres solide/liquide, étude isobare, miscibilité totale à l'état liquide, totale et nulle à l'état solide ; notions de composés définis ; théorème des moments chimiques.
Le seul cas des eutectiques sera envisagé.
La lecture des diagrammes binaires comportant des composés définis à fusion non congruente est hors programme.

II - Chimie organique et spectroscopie

Préambule

Les notions suivantes pourront être introduites au fur et à mesure de la progression du cours et ne pourront faire l'objet de question de cours lors de l'évaluation des connaissances des étudiants : théorie du complexe activé, intermédiaires réactionnels, effets électroniques inductif et mésomère, contrôle cinétique et contrôle thermodynamique d'une réaction chimique.

L'interprétation de la réactivité à l'aide des orbitales frontières sera strictement limitée aux réactions marquées d'un astérisque dans les paragraphes II.2 et II.5.

II.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 étudiants, à l'écrit comme à l'oral. 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 AMX.
Des tables de données (fréquences IR, déplacements chimiques en RMN) seront utilisées pour la détermination de structures simples. Aucune valeur caractéristique de déplacement chimique ou de couplage ne sera exigée.

II.2 - Les alcènes

Description des systèmes conjugués en théorie de Hückel simple, application à la description des OM de l'éthylène et du butadiène.
Aucun calcul ne peut être exigé.
Les résultats des calculs de Hückel seront donnés, les étudiants devront savoir les utiliser pour interpréter les résultats classiques de réactivité nucléophile des alcènes.
L'approximation des orbitales frontières sera introduite à cette occasion.
Hydrogénation en catalyse hétérogène.
Un schéma réactionnel sera présenté uniquement dans le cas de la stéréochimie syn.
Le cas de la stéréochimie anti ne sera pas abordée.
L'hydrogénation partielle des alcynes sera signalée.
Époxydation par un peroxyacide (sans mécanisme) ; hydrolyses en milieu acide et basique de l'époxyde (mécanismes).
Syn dihydroxylation (sans mécanisme) par le tétraoxyde d'osmium.
Synthèse d'un alcool primaire par hydroboration (sans mécanisme).
Coupures oxydantes par le permanganate de potassium et par ozonolyse (mécanismes exclus).
Le mécanisme de l'ozonolyse est hors-programme.
***Réaction de Diels-Alder : mécanisme, interactions frontalières.**
Les règles de Woodward-Hoffman sont hors programme.

II.3 - Hydrocarbures aromatiques

Aromaticité.
Structures géométrique et électronique du benzène.
On se limitera à signaler que l'aromaticité correspond à l'existence de 4n+2 électrons délocalisés. Les orbitales moléculaires des aromatiques sont hors programme.
Substitution électrophile aromatique : mécanisme général, alkylation, acylation, nitration, sulfonation et halogénation.
Le passage du nitrobenzène à l'aniline sera signalé.
Orientation de la substitution électrophile sur le benzène monosubstitué.
Les effets inductif et mésomère d'un sub-

stituant et leurs conséquences sur la cinétique et la régiosélectivité de la substitution seront présentés à cette occasion.

II.4 - Amines

Réactivité nucléophile : alkylation et acylation (mécanismes).
Diazotation des amines aromatiques primaire (mécanisme) ; réaction de couplage diazoïque (mécanisme).
Réactions de type Sandmeyer (sans mécanisme).
L'intérêt des réactions de Sandmeyer pour la synthèse de différents produits (ArX, ArH, ArOH, ArCN) sera montré.

II.5 - Composés carbonylés

Préparation par oxydation des alcools.
Additions nucléophiles :
Les résultats des calculs de Hückel seront donnés. Les étudiants devront, seulement, savoir les utiliser pour interpréter les résultats classiques de réactivité électrophile du groupe carbonyle.
- acétalisation en milieu acide (mécanisme) ;
La notion de protection d'un groupe fonctionnel sera abordée à propos de l'acétalisation.
- additions de $LiAlH_4$ et $NaBH_4$ et d'organomagnésien mixte RMgX.
Un schéma réactionnel simplifié sera donné.
Notion de tautomérie : équilibre céto-énolique.
Réaction en α du groupe carbonyle : formation de l'ion énolate ; généralisation : obtention d'un carbanion en α d'un groupe électro-attracteur ; ion énolate.
L'utilisation possible des amidures sera signalé.
L'interprétation de la réactivité de l'énol, de l'énolate et de l'acroléine à l'aide des orbitales frontières ne pourra faire l'objet de question lors de l'évaluation.
Réactions de l'ion énolate :
– aldolisation (cétolisation) (mécanisme) et crotonisation (mécanismes en milieu acide et basique) ;
On se contentera de justifier la nucléophilie du carbone de l'énolate en donnant aux étudiants les orbitales frontières de ce dernier et aucune épreuve d'évaluation ne pourra porter sur cette question.
***C-alkylation (mécanisme).**
Addition conjuguée sur les α-énones : action des organolithiens, des cuprates lithiés R_2CuLi et des organomagnésiens mixtes.
La préparation des réactifs lithiés et toute justification de la régiosélectivité sont strictement hors programme.
Réaction de Wittig.
Cette réaction sera seulement présentée comme un outil de synthèse sans aucune étude mécanistique ou stéréochimique.

II.6 - Acides carboxyliques et dérivés

Synthèse des esters :
– à partir des acides et des alcools primaires (mécanisme) ;
– par activation de la fonction acide : chlorure d'acyle, anhydride d'acide ;
Hydrolyse des esters, des amides et des nitriles en milieu basique (mécanismes).
Synthèse malonique : alkylation des diesters maloniques, hydrolyse en milieu basique, décarboxylation en milieu acide (mécanisme).

III - Matériaux inorganiques

III.1 - 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. Le calcul de l'énergie électrostatique d'un cristal ionique et celui de la constante de Madelung sont hors programme.
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. Coordinence et compacité.
Un assemblage pseudo-compact : le cubique centré .
Existence de sites intersticiels tétraédriques et octaédriques dans les assemblages compacts cubique et hexagonal.
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 compact 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.

III.2 - Les matériaux métalliques

III.2.1 - Étude de quelques principes d'élaboration des métaux

Lors de l'évaluation, on fournira aux étudiants les données thermodynamiques et cinétiques nécessaires pour l'interprétation des phénomènes.

On utilisera les courbes intensité-potentiel sans faire appel à la théorie cinétique des réactions électrochimiques.

Construction et utilisation des diagrammes d'Ellingham : application au grillage et à la pyrométallurgie.
La technologie des fours de type haut fourneau ne sera pas développée.
Les exemples présentés pourront être choisis dans la métallurgie du zinc.
Construction et utilisation des diagrammes potentiel-pH : application à l'hydrométallurgie (lixiviation, purification, cémentation).
Cette étude sera développée autour des diagrammes potentiels-pH du zinc, du cuivre et du fer.
Utilisation des courbes intensité-potentiel : application à la préparation du zinc par électrolyse.
On utilisera les courbes intensité-potentiel du zinc et de l'eau lors de l'électrolyse.
Cette partie ne pourra faire l'objet de questions de cours lors de l'évaluation.

III.2.2 - Phénomènes de corrosion

Préambule

Il sera intéressant de montrer ici, sur quelques exemples très simples, comment on adapte un matériau à ses utilisations.

Utilisation du zinc pour la protection contre la corrosion du fer.
Cette étude sera l'occasion de traiter de la corrosion humide du zinc et du fer c'est-à-dire des aspects :
– thermodynamiques (diagrammes potentiel-pH) ;
– cinétiques (courbes intensité-potentiel) ;
– et de diverses applications (galvanisation, anodes sacrificielles, électrozinguage).

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 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 figurant *in fine*. 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'il 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

- 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 pHmétrie, 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 des 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 fonctionnels du programme ;
  - recristallisation et prise de point de fusion ;
  - distillations sous pression atmosphérique et sous pression réduite ;
  - hydrodistillation ou entrainement 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 : tables de fréquences IR et de déplacements chimiques en RMN du proton.

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 conductométrie.
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 et sur colonne.
*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.

**signalent les appareils dont le principe de fonctionnement n'a pas à être connu des étudiants.*