

Première année : Programme de chimie

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. La chimie participe également 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 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.

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 doit être privilégiée. La réflexion sur les phénomènes doit primer sur toute dérive calculatoire. Les exercices qui ne font place qu'aux mathématiques appliquées doivent être bannis.

Les 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.

CHAPITRE 1

Architecture de la matière (≈ 35 h)

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.

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

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

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 .

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

La connaissance des expressions analytiques des orbitales (hydrogénoïdes de SLATER) et des valeurs numériques des facteurs d'écran n'est pas exigible des candidats aux concours.

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'électronégativité 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 pe-

tits ions, caractère acide des oxydes de degré supérieur par exemple.

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 (par exemple : O_3 , SO_2) et quelques ions polyatomiques (par exemple : 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 $n+p = 2, 3 \dots 6$, seront envisagés.

Niveaux énergétiques électroniques :

- principe de construction des orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'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.

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

Les propriétés magnétiques des complexes seront évoquées à cette occasion.

3. Structure et organisation de la matière condensée

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. On présentera le calcul de l'énergie électrostatique d'un cristal ionique et celui de la constante de MADENLUNG.

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 interstitiels 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.

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

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

CHAPITRE 2

Thermodynamique des systèmes chimiques (≈ 45 h)

1. Application des deux principes de la thermodynamique à la réaction chimique

1.1. Applications du premier principe de la thermodynamique

Description d'un système fermé en réaction chimique : Cette partie sera développée en relation avec le programme de physique.
avancement de la réaction.

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.

On insistera sur la relation $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$.

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.

On définira l'énergie de liaison.

On présentera les exemples classiques : température de flamme, cycles thermodynamiques.

1.2. Définition des fonctions d'état F et G

Énergie libre F (énergie de HELMHOLTZ) et enthalpie libre G (énergie de GIBBS).

Variation élémentaire des fonctions d'état entropie dS , énergie de HELMHOLTZ dF et enthalpie libre dG , dans le cas d'une transformation physico-chimique.

Relation de GIBBS-HELMHOLTZ.

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

1.3. Potentiel chimique

Grandeurs molaires partielles.

Le potentiel chimique sera présenté comme un cas particulier de grandeur molaire partielle.

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.

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.

Les lois de RAOULT et de HENRY seront présentées comme des résultats expérimentaux.

États standard ; notions d'activité et de coefficient d'activité.

Les notions d'activité et de coefficient d'activité seront présentées. Leur étude détaillée sera faite en seconde année.

Pour le constituant condensé, on indiquera la convention mélange (référence au corps pur, μ^*) et la convention solution (référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, μ^∞).

Aucune question de cours ne sera posée aux étudiants sur les notions d'activité et de coefficient d'activité.

1.4. Équilibres chimiques

Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ et enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$; variation avec la température.

Grandeurs standard de formation, entropie molaire standard S_m° , capacité calorifique molaire standard à pression constante $C_{p,m}^\circ$.

Affinité chimique : définition, sens d'évolution possible d'un système.

Définition de la constante d'équilibre thermodynamique K° .

Par définition de K° : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$.

Expression de l'affinité chimique en fonction de la constante d'équilibre et du produit Π : $\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ - RT \ln \Pi$.

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.

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 seront être choisis dans la métallurgie du zinc.

1.5. 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.

Les propriétés colligatives seront traitées en travaux dirigés.

CHAPITRE 3

Cinétique des systèmes chimiques (≈ 16 h)

1. Cinétique générale

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.

Loi 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.

Approximation des chaînes longues dans les réactions de polymérisation.

Des exemples d'application des lois additives (conductimétrie, polarimétrie, spectrophotométrie) à la détermination de cinétiques réactionnelles seront donnés.

Les méthodes spécifiques d'étude des réactions rapides seront également présentées sous forme de travaux dirigés.

2. Catalyse

Caractères généraux de l'action catalytique.

On présentera le diagramme énergétique.

Catalyse en phase homogène :

– catalyse acido-basique ; exemples empruntés à la chimie organique ;

– catalyse rédox

– catalyse par les métaux de transition.

On se limitera au système de ZIEGLER et NATTA.

– catalyse enzymatique à un seul substrat, constante de MICHAELIS, vitesse maximale, exemple d'inhibition. Classification des enzymes, exemple d'enzyme à cofacteur.

On se limitera aux enzymes à NADH.

Catalyse hétérogène.

On se limitera à une comparaison avec la catalyse homogène. On donnera les étapes importantes du mécanisme (physisorption, chimisorption).

CHAPITRE 4

Étude des solutions aqueuses (≈ 45 h)

Cette partie sera traitée en liaison étroite avec la partie de chimie analytique expérimentale.

1. Étude du solvant, l'eau

Étude structurale : la molécule H_2O , structure, moment dipolaire, liaison hydrogène, conséquences sur la structure et les propriétés physiques.

L'eau solvant : solvation des ions, notion d'électrolyte fort et d'électrolyte faible, autodissociation de l'eau, produit ionique de l'eau. Mobilité des ions en solution aqueuses.

2. Réactions de transfert protonique

Système acide-base, constante pK_a , calcul du pH des solutions aqueuses. On utilisera la méthode de la réaction prépondérante.
Courbes de titrage, effet tampon, indicateurs colorés.

3. Réactions de précipitation et de complexation

Formation de complexes entre un cation métallique et des ligands : équilibre de formation, constantes de formation successives et globales. Dosages complexométriques. La nomenclature des complexes sera introduite au fur et à mesure des besoins.

Cas des composés peu solubles. Réaction de précipitation, produit de solubilité, condition de précipitation, effet d'ion commun. Dosages par précipitation.

4. Équilibres et réactions d'oxydoréduction

Systèmes rédox : potentiel d'oxydoréduction, prévision des réactions rédox. La notion de nombre d'oxydation sera exploitée au fur et à mesure des besoins.

Thermodynamique des piles.

On utilisera la convention IUPAC d'écriture des piles.

Influence des autres types de réaction en solution. Diagrammes E-pH et E-pX.	On traitera en particulier les diagrammes du cuivre, du fer et du zinc.
Potentiel d'électrode, électrode de mesure et de référence. Formule de NERNST.	On présentera le potentiel d'électrode comme la différence des potentiels $\varphi_{\text{métal}} - \varphi_{\text{solution}}$.
Dosages rédox.	

CHAPITRE 5

Chimie organique (≈ 16 h)

Cette partie constitue une introduction à la synthèse organique qui sera développée en seconde année. La nomenclature des composés étudiés sera donnée en respectant les récentes recommandations de l'IUPAC.

1. Stéréochimie des molécules organiques

Représentations de NEWMAN, de CRAM et perspective. Représentation de FISCHER.

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

Stéréo-isomérisation de configuration : Z et E, R et S, énantiomérisation et diastéréo-isomérisation.

La nomenclature érythro-thréo ne sera pas utilisée. Les méthodes de séparation des énantiomères seront illustrées sur un exemple.

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

2. Liaisons simples carbone-halogène

Réactions de substitution nucléophile : mécanismes S_N1 et S_N2 , stéréochimie.

Les dérivés fluorés des alcanes ne sont pas au programme.

Réactions d'élimination : mécanismes E1, E2 et E1cb, stéréochimie.

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.

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

À 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.

3. Liaisons simples carbone-oxygène

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

Passage de ROH à RX :

- par HX (mécanisme) ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ;
- 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). Conséquences stéréo-chimiques.

CHAPITRE 6

Chimie analytique expérimentale (≈ 6 h)

Cette partie regroupe les notions théoriques indispensables pour une bonne compréhension des travaux pratiques de chimie. Cette rubrique sera traitée en relation avec les autres chapitres.

1. Préparation des solutions titrées

Étalons primaires et secondaires. Préparation, étalonnage et conservation des principales solutions utilisées au laboratoire. Manipulation de la verrerie appropriée.

On donnera des exemples d'étalons primaires acides, basiques, oxydant et réducteur.

On traitera notamment la préparation des solutions titrées suivantes : HCl , NaOH , KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et I_2 .

2. Méthodes physico-chimiques

Conductimétrie : principes et applications. Entretien du matériel.

On traitera notamment des dosages acidobasiques, des déterminations de produits de solubilité et des suivis de cinétique chimique.

Spectrophotométrie. Loi de BEER-LAMBERT et applications.

On traitera notamment des dosages, des déterminations de pK_a et des suivis de cinétique chimique.

Potentiométrie et pH-métrie. Différents types d'électrodes. Entretien du matériel.

On traitera notamment des titrages acidobasiques et rédox, des déterminations de pK_a , pK_s , pK_d , ...
On se limitera à la potentiométrie à intensité nulle. Des compléments seront donnés en seconde année sur la théorie des électrodes à membrane ainsi que sur l'application des courbes i-E à la potentiométrie.

3. Indicateurs de fin de réaction

Indicateurs acidobasiques, de complexation, d'oxydo-réduction, de précipitation. Condition d'utilisation. Influence sur la mesure. Exemples.

CHAPITRE 7

Travaux pratiques de chimie

On essaiera au maximum de présenter des manipulations de durée raisonnable susceptibles d'être présentées lors de l'épreuve orale d'agrégation. On travaillera de manière à mettre en relief les directives présentées dans le chapitre 6.

Liste des travaux pratiques

- Thème 1 : Préparation des solutions titrées
On présentera la préparation pratiques de principales solutions du laboratoires . On présentera des étalonnages de solutions acidobasiques à partir d'étalons primaires : HCl par Na_2CO_3 , NaOH par l'hydrogénophthalate de potassium ...
- Thème 2 : Dosages acido-basiques suivis par pH-métrie et indicateurs colorés
On présentera les dosages par la soude de HCl , CH_3COOH et d'un mélange de ces deux acides.
- Thème 3 : Réactions de neutralisation de polyacides.
 H_3PO_4 et H_2SO_4 par la soude. On pourra faire une simulation informatique de ces dosages en présentant un réseau de courbes mettant en relief l'influence de la position relative des acidités successives sur l'allure de la courbe de dosage.
- Thème 4 : Solutions tampons
Préparation d'une solution tampon acétique. Mise en evidence du pouvoir tampon par addition d'acide, de base, et dilution.
- Thème 5 : Dosage d'une soude carbonatée
Suivi pH-métrique et par indicateur coloré. Importance du choix de l'indicateur
- Thème 6 : Dosages rédox
Manganimétrie : étalonnage à l'acide oxalique de la solution de KMnO_4 et application au dosage d'une solution ferreuse. On signalera les problèmes cinétiques rencontrés et les moyens de les résoudre.
Iodométrie : application à l'étalonnage d'une solution cérique.
Exemples d'indicateur colorés d'oxydo-réduction.
- Thème 7 : Dosages complexométriques
Dosage par l'Edta des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . Conditions de pH et application à la détermination de la dureté d'une eau minérale.
- Thème 8 : Dosages conductimériques
Mise en évidence de la mobilité des ions
Dosage d'un mélange de HCl et CH_3COOH par NaOH. On tiendra compte des corrections de dilution et on montrera l'utilisation d'un tableur pour automatiser le traitement des calculs.
Dosage de NH_4^+ par NaOH. Comparaison avec le dosage pH- métrique. On pourra présenter des simulations informatiques de ces dosages.
- Thème 9 : Produit de solubilité de PbSO_4
Préparation de PbSO_4 et détermination conductimétrique de son produit de solubilité.

Thème 10 : Dosages potentiométriques

Suivi potentiométrique du dosage des ions ferreux par les ions cériques.

Suivi potentiométrique du dosage d'une solution ferreuse par une solution de permanganate de potassium. On signalera l'écart à l'idéalité.

Suivi potentiométrique du dosage d'un mélange d'ions iodures et d'ions chlorure par une solution de nitrate d'argent. On pourra présenter des simulations informatiques de ces dosages.

Thème 11 : Spectrophotométrie

Principes généraux. Détermination expérimentale du pKa du BBT

Courbe d'étalonnage. Application à la détermination du degré d'hydratation d'un sulfate de Cuivre.

Thème 12 : Détermination expérimentale d'un coefficient de partage**Thème 13 : Études expérimentales de cinétiques chimiques**

On pourra prendre comme exemple la saponification de l'acétate d'éthyle ou la solvolysé du chlorure de tertiobutyle. On montrera les différentes techniques d'acquisition de données (manuelle au chronomètre, à l'aide de la sortie recorder (table traçante ou ordinateur)).

Thème 14 : Facteurs influençant la cinétique d'une réaction

Mise en évidence des différents facteurs : concentration, température, catalyse. On prendra l'exemple de la réaction des ions iodure sur les ions peroxodisulfate. On pourra déterminer une énergie d'activation par exemple sur le cas de la solvolysé du chlorure de tertiobutyle.