

Royaume du Maroc



Ministère de l'Éducation Nationale,  
du Préscolaire et des Sports

**Ministère de l'Éducation Nationale, du Préscolaire et des Sports**  
**Classes Préparatoires aux Grandes Écoles**  
**Filière : Physique, Chimie et Sciences de l'Ingénieur (PCSI)**  
**Programme de chimie**  
**Première année**

## Table des matières

### Préambule

1.	Objectifs de formation en chimie.....	2
2.	Repères pour l'enseignant.....	4
3.	Communication à l'écrit et à l'oral.....	4
4.	Évaluation des élèves.....	4
5.	Organisation des programmes.....	4

### A. Formation expérimentale

1.	Objectifs de la formation expérimentale.....	5
2.	Organisation de la formation expérimentale.....	6
2.1.	Mesures et incertitudes.....	7
2.2.	Prévention du risque au laboratoire de chimie.....	7
2.3.	Thèmes de travaux pratiques et objectifs.....	8
2.4.	Compte rendu.....	11

### B. Contenus thématiques

1.	Chimie des solutions aqueuses	
1.1.	Description d'un système fermé siège d'une transformation chimique.....	13
1.2.	Réactions acide-base.....	14
1.3.	Réactions de complexation.....	14
1.4.	Réactions de dissolution ou de précipitation.....	15
1.5.	Réactions d'oxydo-réduction.....	15
2.	Cinétique des systèmes chimiques	
2.1.	Évolution temporelle d'un système chimique.....	17
2.2.	Mécanismes réactionnels en cinétique homogène.....	17
3.	Relations entre structure des entités chimiques, propriétés physiques et réactivité	
3.1.	Structure électronique de l'atome.....	18
3.2.	Structure électronique des molécules.....	19
3.3.	Stéréochimie des molécules organiques.....	19
3.4.	Relations entre la structure des entités et les propriétés physiques macroscopiques.....	20
3.5.	Réactivité des espèces organiques et premières applications en synthèse.....	21
4.	Structure microscopique et organisation de la matière solide	
4.1.	Modèle du cristal parfait.....	22
4.2.	Structure des corps composés ioniques et binaires.....	23
4.3.	Cristaux covalents et moléculaires.....	23

### Annexes

1.	Liste de matériel de chimie.....	23
2.	Outils mathématiques pour la chimie.....	24
3.	Outils numériques pour la chimie.....	24

## Préambule

### 1. Objectifs de formation en chimie

La révision du programme de chimie des classes préparatoires vise à mettre l'accent sur les particularités des méthodes et démarches de cette science, en insistant particulièrement sur la pratique expérimentale et l'activité de modélisation. Le programme réserve une place importante aux concepts dans une perspective concrète et contextualisée. Le but est de donner aux élèves une vision attrayante de la chimie, avec une bonne compréhension des phénomènes étudiés. Ce programme de chimie ambitionne de faire percevoir aux élèves la portée unificatrice et universelle des lois et concepts de la chimie. Il aspire aussi à leur faire sentir les spécificités de la démarche de modélisation visant à établir un lien entre le « monde des faits » et le « monde des modèles ». Il convient que les problématiques abordées, les illustrations et les applications prennent largement appui sur des transformations

chimiques rencontrées dans la vie courante, au laboratoire, en milieu industriel ou dans le monde du vivant.

Ce programme attache une grande importance à l'instauration d'une continuité suffisante entre le programme de chimie des classes préparatoires et ceux des classes antérieures. D'un autre côté le programme est bâti de sorte que les connaissances et les savoir-faire des élèves soient compatibles avec la suite de leur formation dans le système des écoles d'ingénieurs ou le cas échéant dans l'enseignement universitaire. D'ailleurs un soin particulier a été accordé aux passerelles entre l'enseignement universitaire et le système des classes préparatoires.

L'accent sera mis sur la démarche scientifique, fondée sur des savoirs théoriques et des savoir-faire pratiques. L'approche expérimentale est censée développer chez l'élève des qualités inhérentes à toute science expérimentale, comme l'observation, la rigueur, la créativité, l'esprit d'initiative, et le sens critique. Dans ce sens, l'enseignement de la chimie est renforcé par une réhabilitation de la formation expérimentale des élèves à travers les travaux pratiques (TP) et les expériences de cours. Cette mesure vise à renforcer le côté expérimental chez l'élève et à le familiariser, le plus possible, avec les méthodes et le matériel utilisés en chimie.

Dans les cours, on tâchera à montrer que la chimie est une science vivante en multipliant les exemples tirés des différentes productions industrielles de la chimie ou des transformations chimiques qui se déroulent dans la nature. La mise en équation et la résolution mathématique des situations ne doivent pas prendre le dessus sur la compréhension des phénomènes chimiques. Un autre point fort de la chimie, qu'il est bon de souligner, est sa connexion intime avec les autres disciplines scientifiques comme par exemples la physique et la biologie.

L'enseignement de la chimie est enrichi par l'introduction d'activités numériques qui permettront d'aborder de nombreux champs de la discipline. Cette introduction prend en compte la place nouvelle des sciences numériques dans la formation des scientifiques notamment dans le domaine de la simulation. Dans cet esprit, la prise en compte de capacités de codage en langage Python dans la formation des élèves de 1<sup>ère</sup> année PCSI inclue l'utilisation de fonctions extraites de diverses bibliothèques. Elle vise à une meilleure appréhension des principes mis en œuvre par les différents logiciels de traitement des données dont l'utilisation est par ailleurs toujours recommandée. Elle a aussi pour objectif de mobiliser ces capacités dans un contexte concret, celui de la chimie. Cette formation par le codage permet également de développer des capacités utiles à la chimie comme le raisonnement, la logique ou la décomposition d'un problème complexe en étapes plus simples. Ces activités offrent aux élèves la possibilité :

- d'effectuer une modélisation avancée du monde réel, permettant de décrire plus finement le monde réel ;
- de réaliser un programme complet structuré allant de la prise en compte de données expérimentales à la mise en forme des résultats permettant de résoudre un problème scientifique donné ;
- d'étudier l'effet d'une variation des paramètres sur le temps de calcul, sur la précision des résultats, sur la forme des solutions pour des programmes d'ingénierie numérique choisis ;
- d'utiliser les fonctions de l'environnement logiciel pour résoudre un problème scientifique mis en équation lors des enseignements de chimie ;
- d'utiliser les fonctions de l'environnement logiciel pour afficher les résultats sous forme graphique ;
- de tenir compte des aspects pratiques comme l'impact des erreurs d'arrondi sur les résultats, le temps de calcul ou le stockage en mémoire.

Pour certains thèmes, les **activités numériques** à développer sont explicitement signalées en **caractères gras italiques** dans la colonne des commentaires du tableau des contenus thématiques. Deux **activités numériques** sont associées au thème « **Mesures et incertitudes** ». Elles définissent des savoir-faire numériques exigibles. Une simulation informatique en langage Python est requise. Dans ce cas, le professeur mettra à la disposition de ces élèves, un exemple de programme informatique écrit dans ce langage de programmation familier à l'élève en cours d'informatique. Les outils numériques développés pourront être largement appliqués lors des différentes activités d'enseignement et particulièrement lors des évaluations écrites et orales réalisées en classe.

Avec un code préalablement écrit, le professeur et l'élève pourront mettre en œuvre les outils numériques :

- avant une activité pour la préparer : estimer une incertitude, ajuster des valeurs expérimentales, comparer des prévisions théoriques et des observations expérimentales, prolonger informatiquement l'expérience, préparer un exercice, réaliser une illustration (calcul, courbe, animation, ...) ;
- pendant l'activité : faire un exercice, présenter une illustration ... ;
- après l'activité : rédiger un compte-rendu.

En plus des activités exigibles, on pourra utiliser l'outil informatique à chaque fois que celui-ci est susceptible d'apporter un gain de temps ou une meilleure illustration des enseignements. C'est ainsi qu'on pourra faire appel, selon les circonstances, à des logiciels de calcul formel et de représentation graphique, ou à des banques de données.

L'esprit de la démarche scientifique adoptée dans l'exécution du programme de chimie, empreinte de rigueur et de sens critique permanent, doit permettre à l'élève, sur toute question du programme :

- de communiquer l'essentiel des résultats sous forme claire et concise, tant à l'oral qu'à l'écrit ;
- d'en analyser le caractère de pertinence : modèle utilisé, limites du modèle, influence des paramètres, homogénéité des formules, symétries, interprétation des cas limites, ordres de grandeur et précision ;
- d'en rechercher l'impact pratique ;
- de devenir graduellement acteur de sa formation, qu'il comprenne mieux l'impact de la science et que, plus assuré dans ses connaissances, il soit préparé à poursuivre son cursus d'études dans les grandes écoles.

## 2. Repères pour l'enseignant

Lors de la mise en application du programme et dans le cadre de la liberté pédagogique, l'enseignant organise son enseignement en respectant les principes directeurs suivants :

- privilégier la mise en activité des élèves en évitant tout dogmatisme ;
- adopter une progressivité dans la difficulté des exercices de travaux dirigés permettant ainsi aux élèves l'assimilation, l'entraînement et l'approfondissement ;
- permettre et encadrer l'expression par les élèves de leurs conceptions initiales ;
- valoriser l'approche expérimentale ;
- contextualiser les apprentissages pour leur donner du sens ;
- procéder régulièrement à des synthèses pour expliciter et structurer les savoirs et savoir-faire, et les appliquer dans des contextes différents ;
- tisser des liens aussi bien entre les notions du programme qu'avec les autres enseignements, notamment les mathématiques et l'informatique, communs à tous les élèves de la voie PCSI ;
- favoriser l'acquisition d'automatismes et développer l'autonomie et l'initiative des élèves en proposant des temps de travail personnel ou en groupe.

## 3. Communication à l'écrit et à l'oral

La phase de mise au point d'un raisonnement et de rédaction d'une solution permet à l'élève de développer les savoirs et les savoir-faire d'expression écrite. La qualité de la rédaction et de la présentation, ainsi que la clarté et la précision des raisonnements, constituent des objectifs très importants. La qualité de structuration des échanges entre le professeur et sa classe, entre le professeur et chacun de ses élèves, entre les élèves eux-mêmes, doit également contribuer à développer des savoirs et des savoir-faire de communication (écoute et expression orale) à travers la formulation d'une question, d'une réponse, d'une idée, d'hypothèses, l'argumentation de solutions ou l'exposé de démonstrations. Les travaux individuels ou en petits groupes proposés aux élèves en dehors du temps d'enseignement, au lycée ou à la maison, (interrogations orales, devoirs libres, comptes rendus de travaux pratiques ou de travaux dirigés ou d'interrogations orales) contribuent fortement à développer **la communication à l'écrit et à l'oral**. La communication utilise des moyens diversifiés : les élèves doivent être capables de présenter un travail clair et soigné, à l'écrit ou à l'oral, au tableau ou à l'aide d'un dispositif de projection.

## 4. Évaluation des élèves

L'évaluation des apprentissages en classes préparatoires se définit comme une démarche de collecte d'informations conduisant à un jugement sur la valeur du travail et du résultat d'un élève, par rapport aux objectifs d'une activité d'enseignement, en vue de prendre une décision quant au cheminement ultérieur de l'apprenant. C'est un acte pédagogique ; formatif et sommatif. Elle vise à mesurer le degré de maîtrise des savoirs et savoir-faire tels que définis par le programme et le niveau d'autonomie et d'initiative des élèves. L'élaboration d'une situation d'évaluation prévoit une progression dans les difficultés suffisamment large pour apprécier les différents niveaux des élèves. L'évaluation doit être établie en relation avec les objectifs de formation et les performances attendues des élèves. Rappelons que la voie PCSI s'adresse aux élèves intéressés par une approche des sciences fondamentales basées sur l'expérimentation et la modélisation, désirant comprendre le fonctionnement des différents objets et ayant des facilités pour la manipulation. Il va de soi que les spécificités de cette voie doivent se retrouver dans le contenu des deux approches, théorique et expérimentale, ainsi que dans l'évaluation et le contrôle des connaissances. Les pratiques d'évaluation doivent respecter l'esprit des objectifs : tester l'aptitude de l'élève moins à résoudre les équations qu'à les poser, puis à analyser les résultats, tant dans leur caractère théorique que pratique.

## 5. Organisation des programmes

Le programme de chimie est organisé en deux parties « **Formation expérimentale** » et « **Contenus thématiques** ».

Dans la première partie, sont décrits l'organisation de la formation expérimentale et les objectifs de cette formation que les élèves doivent développer et acquérir à la fin de l'année scolaire. La mise en œuvre de la formation expérimentale doit s'appuyer sur des problématiques concrètes et clairement identifiées. Elles doivent être programmées par l'enseignant de façon à assurer un apprentissage progressif de l'ensemble des connaissances et des savoir-faire attendus.

La seconde partie, intitulée « **Contenus thématiques** », est structurée autour de quatre thèmes. Elle met en valeur les éléments clefs constituant l'ensemble des savoirs et des savoir-faire dont l'assimilation par les élèves est requise. Il est recommandé d'aborder les items de cette partie qui se prêtent à l'exercice, par une approche expérimentale démonstrative ou par une simulation numérique. L'expérience de cours démonstrative menée par l'enseignant pendant le cours éveillerait la curiosité des élèves et susciterait un questionnement actif et collectif, ce qui permettrait de faire évoluer la réflexion théorique et la modélisation. Le choix des thèmes des expériences de cours relève de l'initiative pédagogique et de la responsabilité du professeur.

Pour faciliter la progressivité des acquisitions, pour tenir compte des contraintes liées à la formation expérimentale et afin d'avoir une vision globale à l'échelle nationale, il est impératif de suivre la progression des quatre thèmes de cette partie dans l'ordre suivant :

- 1. Chimie des solutions aqueuses ;**
- 2. Cinétique des systèmes chimiques ;**
- 3. Relations entre structure des entités chimiques, propriétés physiques et réactivité ;**
- 4. Structure microscopique et organisation de la matière solide.**

L'ordre d'exposition, dans chaque thème, relève bien sûr de la liberté pédagogique du professeur, cependant, il devra faciliter la progressivité des acquisitions.

Trois annexes sont consacrées :

- au matériel de chimie nécessaire à la mise en œuvre des programmes ;
- aux outils mathématiques et numériques que les élèves doivent savoir mobiliser de façon autonome dans le cadre des enseignements de chimie à la fin de l'année de la classe de PCSI.

## **A. Formation expérimentale**

La chimie, à l'instar de toutes les sciences, est un entrelacement subtil de modèles théoriques et de validations expérimentales. Les travaux dirigés permettent aux élèves de s'entraîner et de mieux s'approprier les concepts et techniques enseignés. Les travaux pratiques leur apportent quant à eux une compréhension plus concrète des phénomènes naturels et technologiques étudiés et développent leurs savoirs et savoir-faire expérimentaux. Ils permettent ainsi de tisser un lien étroit entre le réel et sa représentation et constituent pour les élèves un moyen d'appropriation de techniques, de méthodes, mais aussi des notions et des concepts.

D'un autre côté, l'activité expérimentale part d'un questionnement inscrit dans un cadre de réflexion théorique et conduit l'élève à analyser la tâche qui lui est demandée, à s'approprier la problématique attachée, à envisager un protocole comportant des expériences, puis à le réaliser. L'élève est alors invité à porter un jugement critique sur la pertinence des résultats obtenus, ce qui permet de conclure quant à la validité des hypothèses formulées. Une séance de travaux pratiques doit comporter non seulement la manipulation proprement dite, mais aussi des temps de réflexion, de construction intellectuelle et d'échanges avec le professeur. C'est pourquoi ce dernier choisit les sujets d'étude plus en raison de leurs qualités formatrices que des phénomènes particuliers qui en constituent le support.

### **1. Objectifs de la formation expérimentale**

Le programme de chimie introduit les activités expérimentales avec deux principaux objectifs : un objectif d'éducation scientifique et d'apprentissage des principaux concepts qui permettent de comprendre le monde moderne en tant que citoyen éclairé et un objectif de préparation à l'évaluation des savoirs et savoir-faire expérimentaux acquis et par suite au monde professionnel.

À ce propos, le programme de chimie souligne l'importance :

- de la pratique expérimentale (travaux pratiques et expériences de cours) comme caractéristique des sciences physiques ;

- de l'acquisition des connaissances scientifiques et techniques de base (ordres de grandeur, schémas d'explication qualitative, modélisation, information sur le monde technique et les connaissances fondamentales en chimie y compris les plus récentes) ;
- de l'entraînement à la manipulation, à l'observation, à la réalisation et à la représentation d'objets et de phénomènes ;
- de l'entraînement aux modes de raisonnement des sciences physiques, en essayant de présenter aux élèves l'interaction dialectique entre théorie et expériences.

Effectués en binôme ou trinôme, les TP apprennent aux élèves :

- à se familiariser avec le matériel et à s'adapter à ses contraintes ;
- à réaliser des mesures et des acquisitions, à les commenter, les interpréter et les confronter à un modèle théorique ;
- à concevoir progressivement leurs propres protocoles expérimentaux afin de mettre en œuvre une démarche leur permettant de réaliser les TP ; puis, plus tard, **s'appropriier les concepts de la démarche scientifique durables et indispensables** à tous les futurs ingénieurs, chercheurs ou enseignants.

La formation expérimentale des élèves est réalisée à travers deux composantes : les expériences de cours et les travaux pratiques. Ces deux composantes, complémentaires, ne répondent pas tout à fait aux mêmes objectifs :

- les expériences de cours démonstratives menées par l'enseignant pendant le cours suscitent un questionnement actif et collectif autour d'une expérience bien choisie permettant de faire évoluer la réflexion théorique et la modélisation, d'aboutir à des lois simplificatrices et unificatrices, de dégager des concepts transversaux entre différents domaines de la chimie, de montrer aux élèves que « la théorie et l'expérience sont indissociablement liées » et enfin de mieux se situer par rapport aux objectifs de la leçon. Le choix des thèmes des expériences de cours relève de l'initiative pédagogique et de la responsabilité du professeur.
- les travaux pratiques permettent, dans une approche contextualisée, suscitée par une problématique clairement identifiée et, chaque fois que cela est possible, transversale, l'acquisition de savoirs et savoir-faire techniques, de savoirs dans le domaine de la mesure et de l'évaluation de sa précision, d'autonomie dans la mise en œuvre de protocoles simples associés à la mesure des grandeurs physiques ou chimiques les plus souvent mesurées.

Afin d'améliorer la pratique expérimentale et rendre les apprentissages plus efficaces, il convient :

- de questionner les élèves avant, pendant et après le TP sur ce qu'ils sont en train de faire et surtout sur le pourquoi ;
- de faire utiliser le matériel sophistiqué (carte d'acquisition, pH-mètre, millivoltmètre, spectrophotomètre à fibre optique ...) de façon consciente. La mesure effectuée avec l'ordinateur, par exemple, ne doit pas se réduire à un presse-bouton. Les enjeux doivent être clairs pour les élèves ;
- d'être attentif aux exigences des élèves et à l'attendu des différentes évaluations. Ces exigences doivent être motivées et pas seulement être dérivées du fait qu'ils veulent minimiser l'effort à fournir ;
- de varier le plus possible la typologie des TP. Par exemple, en alternant le fait de faire la théorie avant le TP ou les laisser découvrir la théorie, en alternant entre un texte protocolaire et un bref texte les invitant à développer la mise en œuvre expérimentale après une recherche documentaire.

Il est important de préciser par écrit, en préambule de l'énoncé de chaque TP, les objectifs et les savoir-faire visés et de ne pas manquer à en évaluer rapidement le degré de réalisation et de maîtrise à la fin de chaque étape ou à la fin de la séance.

## 2. Organisation de la formation expérimentale

Cette partie précise les connaissances et les savoir-faire associés à la formation expérimentale des élèves et que ces derniers doivent acquérir à travers les activités expérimentales. Elle aborde la thématique de l'évaluation des incertitudes des mesures et la question de la prévention du risque au laboratoire de physique-chimie. Elle précise aussi la liste des thèmes de travaux pratiques et fixe les objectifs de chaque thème. Elle souligne enfin l'importance de l'évaluation régulière des acquis des élèves inscrits dans le volet de la formation expérimentale.

Une liste de matériel de chimie, que les élèves doivent savoir utiliser avec l'aide d'une notice succincte, figure dans l'annexe « **1. Liste de matériel de chimie** » du présent programme. Son placement en annexe du programme, et non à l'intérieur de la partie dédiée à la formation expérimentale, est délibéré : il exclut l'organisation de séances de travaux pratiques dédiées à un appareil donné et centrées seulement sur l'acquisition des compétences

techniques associées.

## 2.1. Mesures et incertitudes

La notion d'incertitude est indispensable dans la démarche expérimentale. En effet, elle est nécessaire pour juger de la qualité d'une mesure ou de sa pertinence. Sans elle on ne peut examiner la compatibilité d'une mesure avec une loi donnée. Ce thème intitulé « Mesures et incertitudes » vise à fournir les outils nécessaires à l'analyse de résultats expérimentaux.

Les élèves doivent avoir conscience de la variabilité des résultats obtenus lors d'un processus de mesure d'une grandeur physique et sa caractérisation à l'aide de l'incertitude-type, en connaître les origines et les sources, estimer leur influence sur le résultat final, et comprendre et s'appropriier ainsi les objectifs visés par l'évaluation des incertitudes. Ils détermineront ensuite ce qu'il faudrait faire pour améliorer la précision d'un résultat.

En fin, il est essentiel que les notions sur les mesures et incertitudes diffusent dans chacun des thèmes du programme, théoriques et expérimentaux, tout au long des deux années préparatoires et qu'elles soient régulièrement évaluées.

Le tableau ci-dessous explicite les savoir-faire exigibles sur le thème « Mesures et incertitudes ». Le recours à la simulation vise à illustrer, sur la base de mesures expérimentales, différents effets de la variabilité de la mesure d'une grandeur physique dans les cas des incertitudes-types composées et de la régression linéaire.

Notions et contenus	Savoir-faire exigibles
Variabilité de la mesure d'une grandeur physique. Notion d'incertitude. Incertitude-type. Erreur ; composante aléatoire et composante systématique de l'erreur. Incertitude-type A. Incertitude-type B. Propagation des incertitudes. Écart normalisé. Évaluation d'une incertitude-type.	Identifier les incertitudes liées, par exemple, à l'opérateur, à l'environnement, aux instruments ou à la méthode de mesure. Procéder à l'évaluation d'une incertitude-type par une approche statistique (évaluation de type A). Procéder à l'évaluation d'une incertitude-type par une autre approche que statistique (évaluation de type B). Associer un intervalle de confiance à l'écart-type dans l'hypothèse d'une distribution suivant la loi normale.
Incertitude-type composée. Incertitude élargie.	Évaluer l'incertitude-type d'une grandeur s'exprimant en fonction d'autres grandeurs, dont les incertitudes-types sont connues, à l'aide d'une somme, d'une différence, d'un produit ou d'un quotient. Comparer entre elles les différentes contributions lors de l'évaluation d'une incertitude-type composée. <i>Activité numérique : simuler, à l'aide d'un langage de programmation ou d'un tableur, un processus aléatoire permettant de caractériser la variabilité de la valeur d'une grandeur composée.</i>
Écriture du résultat d'une mesure. Chiffres significatifs.	Écrire, avec un nombre adapté de chiffres significatifs, le résultat d'une mesure.
Comparaison de deux valeurs ; écart normalisé.	Comparer deux valeurs dont les incertitudes-types sont connues à l'aide de leur écart normalisé. Analyser les causes d'une éventuelle incompatibilité entre le résultat d'une mesure et le résultat attendu par une modélisation.
Régression linéaire.	Utiliser un logiciel de régression linéaire afin d'obtenir les valeurs des paramètres du modèle. Analyser les résultats obtenus à l'aide d'une procédure de validation : analyse graphique intégrant les barres d'incertitude ou analyse des écarts normalisés. <i>Activité numérique : simuler, à l'aide d'un langage de programmation ou d'un tableur, un processus aléatoire de variation des valeurs expérimentales de l'une des grandeurs – simulation Monte-Carlo – pour évaluer l'incertitude sur les paramètres du modèle.</i>

## 2.2. Prévention du risque au laboratoire de physique et de chimie

L'apprentissage et le respect des règles de sécurité dans les laboratoires et les salles de travaux pratiques visent

d'une part à réduire les risques liés aux activités expérimentales et d'autre part à sensibiliser les élèves au respect de la législation ainsi qu'à l'impact de leur activité sur l'environnement. L'élève doit adopter une approche méthodique, prudente et soignée et se concentrer sur ce qu'il est en train de faire.

Dans le laboratoire de chimie on insistera sur le respect des règles générales de sécurité. Chaque fois qu'un produit chimique est utilisé, son pictogramme est précisé et sa signification est clairement indiquée, ainsi que les phrases **H** (**H** de Hazard/danger) et les phrases **P** (prévention).

Les phrases **H** remplacent les anciennes phrases **R** et décrivent les risques d'une substance. Les phrases **P** remplacent les anciennes phrases **S** et spécifient les mesures de sécurité qui doivent être suivies lors de la manipulation de ces substances.

Des savoirs et des savoir-faire sont attachés au thème « **Prévention du risque au laboratoire de physique et de chimie** ». Ils sont détaillés dans le tableau ci-dessous.

Notions et contenus	Savoir-faire exigibles
<b>1. Prévention des risques au laboratoire</b>	Adopter une attitude responsable et adaptée au travail en laboratoire. Développer une attitude autonome dans la prévention des risques.
- <b>Risque chimique</b> Règles de sécurité au laboratoire. Classes et catégories de danger. Pictogrammes de sécurité pour les produits chimiques. Mentions de danger (H) et conseils de prudence (P). Fiches de sécurité.	Relever les indications sur le risque associé au prélèvement, au mélange et au stockage des produits chimiques et adopter une attitude responsable lors de leur utilisation.
- <b>Risque électrique</b> Le risque électrique comprend le risque de contact, direct ou non, avec une pièce nue sous tension, le risque de court-circuit, et le risque d'arc électrique. Ses conséquences sont l'électrisation, l'électrocution, l'incendie, l'explosion...	Adopter une attitude responsable lors de l'utilisation d'appareils électriques.
- <b>Risque optique et électromagnétique</b> Les rayonnements optique et électromagnétique auxquels peuvent être exposés les élèves sont parfois nocifs pour les yeux et pour la peau. Une démarche de prévention adaptée permet de réduire les risques pour la santé et la sécurité.	Utiliser les sources laser et les diodes électroluminescentes de manière adaptée. Adopter une attitude responsable lors de l'utilisation des émetteurs d'ondes hyperfréquences.
- <b>Risque thermique</b> L'exposition à une ambiance thermique chaude ou la manipulation de corps chauds ou froids peut être à l'origine de brûlures ou de gelures localisées potentiellement graves.	Adopter une attitude responsable lors de manipulations de corps chauds ou froids.
- <b>Risque mécanique</b> Le risque mécanique englobe la coupure, la lacération ou la piqûre, l'écrasement, ...	Adopter une attitude responsable lors de manipulations de dispositifs engageant des hautes ou des basses pressions ou lors de la conjonction d'un élément d'un montage et l'énergie d'un mouvement.
- <b>Risque sonore</b> Le bruit dans les salles de travail constitue une nuisance majeure et peut provoquer des surdités mais aussi stress et fatigue qui, à la longue, ont des conséquences sur la santé et la qualité du travail.	Adopter une attitude responsable lors de l'utilisation des émetteurs d'onde infrasonores, sonores ou ultrasonores.
<b>2. Prévention de l'impact environnemental</b>	
Traitement et rejet des espèces chimiques.	Adapter le mode d'élimination d'une espèce chimique ou d'un mélange en fonction des informations recueillies sur la toxicité ou les risques. Sélectionner, parmi plusieurs modes opératoires, celui qui minimise les impacts environnementaux.

### 2.3. Thèmes de travaux pratiques et objectifs

La liste suivante est une proposition non exhaustive de thèmes des TP. Le choix des sujets, des manipulations à



réaliser et de la progression des TP (comme celui des expériences de cours) relève de l'initiative pédagogique et de la responsabilité du professeur : les thèmes proposés par le programme sont purement indicatifs, ceux-ci peuvent être remplacés par tout thème à l'initiative du professeur et ne faisant appel qu'aux connaissances du programme de la classe. Cependant, leur contenu doit répondre aux objectifs fixés par le programme. Les connaissances et les savoir-faire expérimentaux développés à travers les objectifs des différents thèmes de travaux pratiques sont exigibles aux épreuves d'évaluation, écrites et expérimentales, en classe et éventuellement aux concours. Ils peuvent faire l'objet de questions aux épreuves écrites et orales.

Rappelons qu'à travers les thèmes des travaux pratiques, il faudra procéder à l'évaluation des incertitudes types A et types B, à l'étude de leur propagation à l'aide d'un langage de programmation et à la présentation de la valeur numérique d'un résultat expérimental.

N°	Thèmes des travaux pratiques	Objectifs
<b>Mesures et incertitudes</b>		
1	Incertitudes de mesures.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Connaître les origines des incertitudes.</li> <li>- Évaluer une incertitude de mesure et leur propagation.</li> <li>- Savoir évaluer une incertitude type et une incertitude élargie.</li> <li>- Estimer correctement le nombre de chiffres significatifs à retenir dans le résultat.</li> <li>- Savoir utiliser une régression linéaire.</li> <li>- Simuler un processus aléatoire permettant de caractériser la variabilité de la valeur d'une grandeur composée.</li> <li>- simuler un processus aléatoire de variation des valeurs expérimentales de l'une des grandeurs – simulation MONTE-CARLO – pour évaluer l'incertitude sur les paramètres du modèle.</li> <li>- Confronter plus efficacement l'expérience avec un modèle théorique.</li> <li>- Réaliser une critique plus constructive du protocole expérimental et/ou du modèle théorique.</li> </ul>
<b>Solutions aqueuses</b>		
2	Initiation aux TP de chimie. Préparation de solutions aqueuses.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sélectionner et utiliser le matériel adapté à la précision requise.</li> <li>- Distinguer les instruments de verrerie In et Ex.</li> </ul>
3	Dosage pH-métrique acide fort/base forte (choix d'un indicateur de fin de réaction).	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée à partir d'un solide, d'un liquide, d'une solution de composition connue avec le matériel approprié.</li> </ul>
4	Dosage conductimétrique acide fort/base forte	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utiliser les méthodes et le matériel adéquats pour transférer l'intégralité du solide ou du liquide pesé.</li> <li>- Utiliser les appareils de mesure (balance, pH-mètre, conductimètre, millivoltmètre, spectrophotomètre...) en s'aidant d'une notice.</li> </ul>
5	Dosage pH-métrique acide faible / base forte (degré d'acidité d'un vinaigre, vitamine C,...).	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Connaître le principe de fonctionnement des électrodes de mesures.</li> </ul>
6	Dosage conductimétrique acide faible / base forte (degré d'acidité d'un vinaigre, vitamine C,...).	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Savoir choisir l'électrode de mesure adaptée.</li> <li>- Étalonner une chaîne de mesure si nécessaire.</li> <li>- Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct et à un titrage indirect.</li> </ul>
7	Mise en évidence expérimentale de l'effet tampon.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies.</li> <li>- Identifier et exploiter la réaction support du titrage.</li> <li>- Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration en espèces titrée.</li> </ul>
8	Dosage pH-métrique et conductimétrique d'un polyacide par une base forte ( $H_3PO_4$ d'un soda, jus d'orange, jus de citron ...).	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Déterminer la dureté d'une eau ou pouvoir complexant.</li> <li>- Déterminer une constante d'équilibre.</li> </ul>

9	Détermination d'une constante d'équilibre par spectrophotométrie : formation d'un complexe.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mettre en œuvre une réaction acide-base, une réaction de complexation, une réaction de précipitation et une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.</li> <li>- Tester l'influence de différents paramètres sur l'état d'équilibre d'un système.</li> <li>- Réaliser une pile électrochimique et étudier son fonctionnement.</li> <li>- Mettre en œuvre des réactions d'oxydoréduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.</li> <li>- Prévenir les risques chimiques, électriques et optiques.</li> <li>- Connaître les règles de sécurité au laboratoire, pictogrammes de sécurité pour les produits chimiques, phrases H et P.</li> <li>- Maîtriser l'impact environnemental : traitement et rejet des espèces chimiques.</li> <li>- Illustrer un procédé de retraitement, de recyclage, de séparation en solution aqueuse.</li> <li>- Savoir utiliser proprement un calorimètre (mélange, relevé de la température).</li> <li>- Savoir comment déterminer la valeur en eau d'un calorimètre.</li> </ul>
10	Dosage complexométrique (détermination de la dureté d'une eau ou pouvoir complexant).	
11	Dosage par précipitation. Détermination de $K_s$ .	
12	Dosage d'un mélange	
13	Dosage manganométrique du sel de MOHR.	
14	Dosage potentiométrique.	
15	Dosage iodométrique de l'eau de Javel.	
16	Diagramme potentiel - pH du fer.	
17	Détermination calorimétrique de l'enthalpie d'une réaction.	
<b>Cinétique des systèmes chimiques</b>		
18	Étude cinétique d'une réaction chimique par spectrophotométrie.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utiliser la loi de BEER LAMBERT.</li> <li>- Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.</li> <li>- Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique.</li> <li>- Déterminer l'ordre partiel par rapport à un réactif.</li> </ul>
19	Étude cinétique d'une réaction chimique par conductimétrie.	
20	Détermination de l'ordre partiel par rapport à un réactif.	
<b>Orbitales atomiques</b>		
21	Simulation des orbitales atomiques.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Visualiser et se familiariser avec orbitales atomiques à l'aide d'un logiciel.</li> </ul>
<b>Structure et organisation de la matière solide</b>		
22	Utilisation d'un logiciel et/ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Visualiser et se familiariser avec les structures cristallines les plus simples.</li> <li>- Calculer la multiplicité.</li> <li>- Déterminer la formule chimique à l'aide d'une structure cristalline donnée.</li> <li>- Réaliser une structure à l'aide des boules.</li> <li>- Observer les assemblages et trouver quelles sont les sphères qui sont en contact.</li> <li>- Étudier des sites interstitiels.</li> <li>- Illustrer l'influence des conditions expérimentales sur la formation de solides et de solides cristallins.</li> </ul>
23	Illustration de l'évolution des propriétés chimiques des éléments de la classification périodique.	
24	Illustration de l'influence des conditions expérimentales sur la formation de solides et de solides cristallins.	
<b>Chimie organique</b>		
25	Séréochimie des molécules organiques.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Réaliser une extraction de l'acide benzoïque de sa solution aqueuse initiale, afin de le faire passer dans un solvant organique « vert » : l'huile de tournesol.</li> <li>- Réaliser une extraction, un lavage et les interpréter en termes de solubilité, miscibilité, constante de partage, ou log P.</li> <li>- Mesurer une constante de partage.</li> <li>- Déterminer et comparer le rendement de l'extraction selon la méthode utilisée (en une ou deux étapes).</li> <li>- Mettre en œuvre un protocole expérimental sur un exemple simple et représentatif d'une synthèse organique en laboratoire.</li> <li>- Justifier et réaliser les différentes étapes de d'une synthèse organique.</li> </ul>
26	Séparer, purifier et analyser : les étapes clefs de la synthèse en chimie organique.	
27	Synthèse d'un dérivé halogéné.	
28	Polarimétrie ; vérification de la loi de BIOT - étude polarimétrique d'une solution de saccharose.	
29	Extraction liquide-liquide par lavage et décantation ; caractérisation des groupes fonctionnels ; chromatographie sur couche mince et sur colonne.	
30	Extraction de l'acide benzoïque et mesure d'un coefficient de partage.	

31	Synthèse magnésienne.	- Décrire et mettre en œuvre un protocole de préparation d'un organomagnésien mixte et de son utilisation pour créer une liaison carbone- carbone. Justifier les étapes et conditions expérimentales, y compris l'hydrolyse terminale.
32	La chromatographie sur couche mince et l'isomérisation Z/E de l'azobenzène.	
33	Préparation d'un organomagnésien mixte.	

#### 2.4. Compte-rendu

La séance de travaux pratiques donne lieu à une synthèse écrite comportant, sous forme succincte, l'indication et l'exploitation des résultats. À cet égard on attache de l'importance à leur présentation graphique. 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, évite des calculs longs et répétitifs et favorise le tracé de courbes. Si les élèves sont appelés à utiliser d'autres appareils, toutes les indications nécessaires doivent leur être fournies.

Il est impératif d'exiger de l'élève la rédaction d'un compte-rendu pendant une séance de travaux pratiques. Cette aptitude constitue un des objectifs de la formation scientifique. Les activités expérimentales sont aussi l'occasion de travailler l'expression orale lors d'un point de situation ou d'une synthèse finale par exemple. Le but est de bien préparer les élèves de CPGE à la présentation des travaux et projets qu'ils auront à conduire et à exposer aux épreuves orales et au cours de leur formation en école d'ingénieur et, plus généralement, dans le cadre de leur métier de chercheur ou d'ingénieur.

L'élève doit rédiger dans son cahier, au fur et à mesure, un compte-rendu :

- définissant les objectifs du thème de travaux pratiques ;
- précisant la problématique préalablement définie ;
- expliquant les choix expérimentaux effectués et les techniques de mesure utilisées ;
- comprenant les mesures effectuées, et les courbes tracées et visualisées, les photos des écrans d'appareil de mesure ou de visualisation et précisant bien les choix des paramètres de mesure (concentrations, dilution, calibres, fréquence d'échantillonnage, électrodes, etc.) ;
- interprétant les différentes courbes et mesures en relation avec les résultats théoriques fournis.

Si l'intérêt du compte-rendu est évident, en revanche il faut veiller à ce qu'il ne prenne pas une importance considérable, en temps, par rapport au travail expérimental proprement dit.

D'autre part, les différentes activités pratiques doivent être couronnées par l'évaluation **hebdomadaire et trimestrielle** des savoirs et savoir-faire expérimentaux, Lors de cette évaluation, il faudrait bien expliciter les distinctions entre savoir et savoir-faire, et entre savoir utiliser et savoir mettre en œuvre.

## B. Contenus thématiques

Chaque thème du programme comporte une introduction spécifique indiquant les objectifs de formation et les domaines d'application. Elle est complétée par un tableau en deux colonnes qui identifient, d'une part, les notions et contenus à connaître, et donc exigibles, d'autre part, des commentaires ainsi que les activités numériques, supports de la formation. Les **activités numériques** sont identifiées en **caractères gras italiques** ; le langage de programmation conseillé est le **langage Python**. Les thèmes des **activités numériques** sont choisis de manière à représenter la diversité des applications possibles. Le professeur veillera à ce qu'une concertation régulière avec l'enseignant d'informatique soit développée autour de l'exécution de ces activités.

Le programme a été rédigé et abondamment commenté, avec le souci majeur de faciliter la transition entre l'enseignement secondaire et le système des classes préparatoires. Pour atteindre ce but, il a été jugé indispensable :

- d'introduire progressivement les outils et les méthodes de l'enseignement de la chimie post-baccalauréat sur des situations conceptuelles aussi proches que possible de celles qui ont été rencontrées au lycée ; en évitant, quand c'est possible, l'emploi d'outils mathématiques non encore maîtrisés, liés à des concepts chimiques nouveaux ;
- de coordonner entre les enseignements de mathématiques, sciences industrielles, informatique, physique et chimie utilisant des outils souvent communs, pour faciliter le travail d'assimilation des élèves. Ceci rejette tout cloisonnement des enseignements scientifiques et suppose au contraire une concertation étroite au sein de l'équipe pédagogique ;

- de valoriser l'approche expérimentale des phénomènes pour stimuler chez l'élève une attitude active et créatrice, favorisant l'appropriation des connaissances et le développement d'un certain savoir-faire manuel. Les travaux pratiques (TP) et les expériences de cours sont les temps forts de cette valorisation.
- de valoriser l'approche numérique afin de permettre aux élèves de mettre en œuvre leurs connaissances en informatique dans le cadre de l'étude d'une application en chimie.

Les intitulés de chapitres sont très classiques, de façon que les acquis des élèves soient clairement identifiés.

Thème	Partie	Volume horaire indicatif (heure)
1. Chimie des solutions aqueuses	1.1. Description d'un système fermé siège d'une transformation chimique	3
	1.2. Réactions acide-base	7
	1.3. Réactions de complexation	4
	1.4. Réactions de dissolution ou de précipitation	4
	1.5. Réactions d'oxydo-réduction	10
2. Cinétique des systèmes chimiques	2.1. Évolution temporelle d'un système chimique	6
	2.2. Mécanismes réactionnels en cinétique homogène	4
3. Relations entre structure des entités chimiques, propriétés physiques et réactivité	3.1. Structure électronique de l'atome	6
	3.2. Structure électronique des molécules	5
	3.3. Stéréochimie des molécules organiques	5
	3.4. Relations entre la structure des entités et les propriétés physiques macroscopiques	4
	3.5. Réactivité des espèces organiques et premières applications en synthèse	6
4. Structure microscopique et organisation de la matière solide	4.1. Modèle du cristal parfait	4
	4.2. Structure des corps composés ioniques et binaires	2
	4.3. Cristaux covalents et moléculaires	2

## 1. Chimie des solutions aqueuses

L'objectif de la partie « **Description d'un système fermé siège d'une transformation chimique** » est d'amener les élèves à mobiliser de manière autonome les notions et modèles pour décrire, au niveau macroscopique, un système physico-chimique.

Les concepts développés dans cette partie permettent d'envisager l'optimisation des transformations ou des analyses. L'étude quantitative de l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique, est réalisée à partir d'une modélisation par une seule réaction chimique symbolisée par une équation de réaction à laquelle est associée une constante thermodynamique d'équilibre. Il s'agit de prévoir le sens d'évolution de systèmes homogènes ou hétérogènes et de déterminer leur composition dans l'état final.

Les connaissances acquises et les savoir-faire développés dans cette partie sont réinvestis lors de l'étude des réactions en solution aqueuse et de l'évolution temporelle d'un système chimique, ainsi qu'en seconde année, notamment dans le cadre de la thermodynamique chimique.

L'objectif des parties « **Réactions acide-base** », « **Réactions de complexation** », « **Réactions de dissolution ou de précipitation** » et « **Réactions d'oxydoréduction** » est de doter les élèves de bases, théoriques et

expérimentales, nécessaires pour la compréhension des réactions chimiques en solutions aqueuses. Les concepts développés dans ces parties permettent de présenter différents types de réactions susceptibles d'intervenir en solution aqueuse, d'en déduire des diagrammes de prédominance ou d'existence d'espèces chimiques, notamment des diagrammes potentiel-pH, et de les utiliser comme outil de prévision et d'interprétation des transformations chimiques quel que soit le milieu donné. Les conventions de tracé de ces diagrammes seront toujours précisées. Un intérêt particulier doit être porté à ces transformations, qui jouent un rôle fondamental tant en chimie industrielle que dans des processus biologiques ou environnementaux. Il convient donc que les problématiques abordées, les illustrations et les applications prennent largement appui sur des transformations chimiques rencontrées dans la vie courante, au laboratoire, en milieu industriel ou dans le monde du vivant.

Ces différentes transformations en solution aqueuse sont abordées en montrant qu'elles constituent des notions introduites dans la partie « **Description d'un système fermé siège d'une transformation chimique** », les élèves étant amenés à déterminer l'état final d'un système en transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique. On montrera qu'il est ainsi possible d'analyser et de simplifier une situation complexe pour parvenir à la décrire rigoureusement et quantitativement, en l'occurrence dans le cas des solutions aqueuses, par une seule réaction. Il est cependant important de noter qu'on évite tout calcul inutile de concentration, en privilégiant l'utilisation des diagrammes pour valider le choix de la réaction mise en jeu. Dans ce cadre, aucune formule de calcul de pH n'est exigible.

La progression de cette partie nécessite une bonne synchronisation entre les concepts théoriques du cours et les thématiques de la formation expérimentale des élèves.

### 1.1 Description d'un système fermé siège d'une transformation chimique

Programme	Commentaires
<b>Système physico-chimique</b> Système ouvert, fermé, isolé. Espèces physico-chimiques.	On donne des exemples de système physico-chimiques et on recense les espèces physico-chimiques présentes dans un système. On se limite à l'étude de système fermé.
États de la matière : gaz, liquide, solide. Notion de phase Transformations physique, chimique, nucléaire. Les transformations physiques : diagramme d'état ( $P, T$ ).	Il s'agit de reconnaître la nature d'une transformation et de déterminer l'état physique d'une espèce chimique pour des conditions expérimentales données de pression $P$ et de température $T$ .
Corps purs et mélanges : concentration en quantité de matière, fraction molaire, pression partielle pour un mélange idéal de gaz parfaits. Variables intensives et extensives. Composition d'un système physico-chimique.	Il s'agit de décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes.
<b>Transformation d'un système chimique</b> Modélisation d'une transformation chimique par une ou plusieurs réactions chimiques. Écriture conventionnelle de l'équation-bilan d'une réaction chimique.	
Activité d'une espèce chimique, quotient réactionnel,  Constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$ .	On affirme l'expression de l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélanges de gaz parfaits avec référence à l'état standard. On affirme le quotient de la réaction à l'équilibre qui correspond à $Q(\xi = \xi_{eq}) = K^\circ(T)$ .
Évolution d'un système lors d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique, critère d'évolution.	On rappelle brièvement, l'avancement $\xi$ de réaction et l'expression du quotient de réaction, vue dans les classes antérieures, en fonction des activités des espèces. On prévoit le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.
Composition chimique d'un système dans l'état final : état d'équilibre chimique, transformation totale.	On détermine la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. <b>Activité numérique : déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, l'état final d'un système, siège d'une</b>

	<b>transformation, modélisée par une réaction à partir des conditions initiales et valeur de la constante d'équilibre.</b>
Optimisation d'un procédé chimique : <ul style="list-style-type: none"> <li>- par modification de la valeur de <math>K^\circ</math> ;</li> <li>- par modification de la valeur du quotient de réaction.</li> </ul>	On illustre la méthode d'étude par le choix de quelques exemples ou on cherche à optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable. L'étude des déplacements des équilibres sera faite en 2 <sup>ème</sup> année.
Propriétés de l'eau liquide, paramètres caractérisant l'eau en tant que solvant, dissolution, solvation, l'eau solvant polaire, ionisé et ionisant.	On rappelle sommairement les acquis antérieurs des élèves autour du caractère polaire de la molécule d'eau et du phénomène de solvation des ions. On insiste sur le cas du proton. Dans les classes antérieures, il est souvent noté $H_{aq}^+$ . On présente la formule $H_3O_{aq}^+$ recommandée par l'UICPA <sup>1</sup> . 1 union internationale de chimie pure et appliquée.

## 1.2 Réactions acide-base

Programme	Commentaires
Couple acide-base de BRONSTED. Couples acide-base de l'eau. Exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et nature – faible ou forte – des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, du dioxyde de carbone aqueux, de la soude, de la potasse, de l'ion hydrogénocarbonate, de l'ion carbonate, de l'ammoniac.	On rappelle brièvement les notions suivantes, rencontrées dans les niveaux antérieurs : définition d'acide et base selon BRONSTED, échelle du pH, autoprotolyse de l'eau. Caractère ampholyte de l'eau. Il s'agit d'une introduction à partir d'exemples concrets. On se limite aux espèces solubles.
Réaction acide-base : échange protonique entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple. Constante d'acidité d'un couple en solution aqueuse $K_a$ , $pK_a$ .	
Diagramme de prédominance, diagramme de distribution, des espèces acide-base en fonction du pH.	On présente l'échelle de force d'acidité des acides pour la même concentration. Les courbes représentant les concentrations de l'acide et de la base conjuguée en fonction du $pH$ sont exigibles.
Prévision du caractère total de la réaction par évaluation de $\Delta pK_a$ . Règle du $\gamma$ .	Dans certains cas, que l'on précise à l'aide de quelques exemples, l'écart de $pK_a$ peut renseigner sur le caractère quantitatif de la réaction.
Cas où plusieurs réactions acide-base sont possibles, réaction prépondérante.  <b>Applications :</b> exemples de composition chimique d'un système siège d'une réaction acide-base dans l'état final.	Seules sont envisagées les situations où une réaction prépondérante, permet de déterminer l'état final d'un système. On privilégie l'utilisation des diagrammes pour valider le choix de la réaction mise en jeu. Le calcul du pH n'est pas un but en soi. On attache une importance particulière à la démarche. On utilise la méthode de la réaction-prépondérante pour déterminer la composition finale du système siège d'une réaction acide-base. <b>Activité numérique : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un ou plusieurs couple(s) acide-base.</b>
<b>Solution tampon :</b> Définition de la solution tampon et du pouvoir tampon. Méthodes de préparation d'une solution tampon.	On illustre cet effet expérimentalement lors d'une séance de travaux pratique.

## 1.3 Réactions de complexation

Programme	Commentaires
Couple donneur-accepteur de ligand. Constante d'équilibre de la réaction de dissociation : $ML_n = M^{n+} + nL^-$ .	On introduit la nomenclature des complexes au fur et à mesure des besoins. Sur des exemples on traite la compétition entre deux

Constante de formation. Domaines de prédominance du complexe et de l'ion libre en fonction de pL. Constante de formation globale.	ligands ou entre deux centres métalliques.
--	--

#### 1.4 Réactions de dissolution ou de précipitation

Programme	Commentaires
Réactions de dissolution, constante de solubilité $K_s$ . Solubilité et condition de précipitation.	L'étude est menée en utilisant la comparaison entre le quotient de réaction à la constante de solubilité. On donne des exemples de sels totalement solubles (solubilité très élevée, avec ordre de grandeur) et des exemples de sels peu solubles.
Domaine d'existence d'un précipité.	On définit la frontière d'existence d'une espèce solide comme la limite d'apparition du solide. On utilise les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
Facteurs influençant la solubilité.	On évoque l'influence de la température, du pH, de l'ion commun, de la formation d'un complexe soluble et de la formation d'un autre précipité. On traite le cas d'un hydroxyde métallique amphotère en exercice. <i>Activité numérique : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution d'espèces impliquées dans une réaction de précipitation.</i>
Illustration d'un procédé de retraitement, de recyclage, de séparation en solution aqueuse.	

#### 1.5 Réactions d'oxydoréduction

Le contenu de cette partie permet d'aborder les différents concepts associés aux phénomènes d'oxydo-réduction en solution aqueuse. La relation de NERNST (admise en première année) ainsi que la relation entre la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction et les potentiels standard permettent de prévoir l'évolution des systèmes et le caractère favorisé des transformations.

Afin de pouvoir étudier l'influence du milieu sur les espèces oxydantes ou réductrices présentes, les acquis sur les réactions acide-base, de précipitation-solubilisation et de complexation en solution aqueuse sont réinvestis.

Enfin, on s'intéresse à la construction, la lecture et l'utilisation des diagrammes potentiel-pH sur l'exemple des diagrammes potentiel-pH de l'eau et du fer. Les diagrammes potentiel-pH sont superposés pour prévoir ou interpréter thermodynamiquement des transformations chimiques ; la confrontation avec la réalité amenant à aborder éventuellement des blocages cinétiques en lien avec l'évolution temporelle des systèmes étudiée ultérieurement.

La construction complète de tout autre diagramme potentiel-pH n'est pas un objectif en soi.

##### 1.5.1 Réactions d'oxydoréduction

Programme	Commentaires
Couple redox Ox/Red. Nombre d'oxydation. Exemples usuels d'oxydants et de réducteurs minéraux : nom, nature et formule des ions thiosulfate, permanganate, dichromate, hypochlorite, du dichlore, du peroxyde d'hydrogène, du dioxygène, du dihydrogène, des métaux.	On rappelle brièvement les notions suivantes, vue dans les classes antérieures : réaction d'oxydoréduction, oxydant, réducteur et couple redox. On prévoit les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique. On fait remarquer que certains décomptes de nombre d'oxydation peuvent conduire à des nombres d'oxydation fractionnaires. Il s'agit alors d'un nombre d'oxydation moyen et il convient de détailler le décompte atome par atome (ou ion par ion).
Couples redox de l'eau.	On précise dans chacun des couples de l'eau l'élément subissant la variation du nombre d'oxydation.
Réaction d'oxydoréduction : transfert d'électrons entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple.	

### 1.5.2 Piles électrochimiques

Programme	Commentaires
Approche phénoménologique d'une pile électrochimique : tension à vide, existence d'un courant, déroulement d'une réaction chimique, polarité des électrodes, anode et cathode, force électromotrice, capacité électrique d'une pile.	Les piles électrochimiques sont aux programmes des classes antérieures, toutefois, on reprend complètement leur étude. On utilise l'exemple de la pile DANIEL pour expliquer le principe de fonctionnement.
Notion de potentiel d'électrode. Nécessité d'un potentiel origine : électrode standard à hydrogène. Autres électrodes de références. Potentiels standard. Formule de NERNST.	On décrit le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode. La formule de NERNST est admise. On tâche de l'écrire dans différents cas de couples redox.

### 1.5.3 Prédiction d'une réaction d'oxydoréduction

Programme	Commentaires
Calcul de la constante d'équilibre à partir des potentiels standard. Diagrammes de prédominance ou d'existence de l'oxydant et du réducteur en fonction du potentiel. Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction. Intérêt d'une échelle de potentiels standard pour la prévision des réactions d'oxydoréduction. Dismutation et médiamutation.	On exploite l'unicité du potentiel de la solution.  On utilise les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires. On prévoit qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.

### 1.5.4 Diagrammes potentiel-pH

Programme	Commentaires
Principe de construction des diagrammes potentiel-pH. Construction des diagrammes potentiel-pH de l'eau et du fer.  Domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Lecture et utilisation des diagrammes potentiel-pH. Prévision des réactions chimiques possibles par superposition de plusieurs diagrammes.	On se limite aux espèces suivantes : $Fe_{(s)}$ , $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Fe(OH)_{2(s)}$ , $Fe(OH)_{3(s)}$ . La construction complète de tout autre diagramme potentiel-pH ne peut être exigée.  On discute de la stabilité des espèces dans l'eau. On présente puis on superpose des diagrammes potentiel-pH pour prévoir ou interpréter thermodynamiquement des transformations chimiques.

## 2. Cinétique des systèmes chimiques

Cette partie s'intéresse à l'étude de l'évolution temporelle d'un système chimique siège d'une réaction chimique. Les méthodes colorimétrique, conductimétrique, pH-métrique, spectrophotométrique sont utilisées dans l'approche expérimentale pour suivre l'évolution d'une concentration ou d'une grandeur physique au fil du temps. Les phénomènes de catalyse sont traités en exercices ou lors de travaux pratiques.

Les objectifs principaux de cette partie sont :

- effectuer une distinction entre les mondes des objets et des phénomènes (systèmes physico-chimiques, transformations chimiques) et le monde des modèles (réaction chimique comme modèle d'une transformation, lois d'évolution temporelle comme modèle macroscopique de l'évolution) ;
- exploiter les outils de description ou d'analyse expérimentale des systèmes chimiques pour modéliser leur évolution ;
- confronter les prévisions d'un modèle avec des résultats expérimentaux ;
- traduire, en langage de programmation, les démarches mises en œuvre pour déterminer l'état final d'un système ou pour exploiter des résultats expérimentaux et les confronter à des modèles.

L'outil informatique peut être utilisé avec profit dans certains calculs en cinétique formelle.



## 2.1 Évolution temporelle d'un système chimique

L'étude de l'évolution dans le temps d'un système chimique permet de dégager expérimentalement les facteurs cinétiques concentration et température et de les mettre en œuvre en stratégie de synthèse et d'analyse. Cette mise en évidence est prolongée par les premières modélisations macroscopiques d'évolution des concentrations avec des lois de vitesse d'ordre simple et d'influence de la température avec la loi d'ARRHENIUS. Les déterminations d'ordre global ou apparent mettent en œuvre la méthode différentielle ou intégrale, et peuvent s'effectuer à l'aide de logiciels dédiés ou d'un langage de programmation, pour l'exploitation des mesures dans le cadre d'un réacteur fermé parfaitement agité.

Programme	Commentaires
<p>Vitesses en cinétique chimique :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Vitesses de disparition ou de formation d'un constituant dans le cas d'un réacteur fermé de composition uniforme,</li> <li>• Vitesse volumique de réaction : <math>v = 1/V d\xi/dt</math>.</li> </ul>	<p>On souligne que la définition et la mesure de ces vitesses sont indépendantes de l'écriture de l'équation bilan de la réaction.</p> <p>On rappelle brièvement la définition de la vitesse volumique de réaction vue en deuxième année du baccalauréat et on l'exprime en fonction des vitesses de formation et de disparition d'un constituant.</p>
<p>Facteurs cinétiques.</p> <p>Facteurs concentration et température en stratégie de synthèse et d'analyse : dilution, chauffage, reflux, trempé.</p>	<p>On commence par rappeler les résultats de l'étude qualitative des facteurs cinétiques (concentration, température, catalyseur) faite en deuxième année du baccalauréat, ensuite on approfondit l'étude quantitativement pour les facteurs température et concentration.</p> <p>On amène les élèves à reconnaître, dans un protocole, des opérations visant à augmenter ou à diminuer une vitesse de réaction.</p>
Définition d'un ordre	On souligne que l'ordre est une notion expérimentale.
<p>Réaction avec ordre et coefficient de vitesse<sup>1</sup>.</p> <p>Réaction sans ordre.</p> <p>Loi expérimentale d'ARRHENIUS, énergie d'activation.</p>	
Lois de vitesse pour les réactions chimiques présentant un ordre zéro, un ou deux, ordre global, ordre apparent.	<p>À l'occasion de travaux pratiques, on montre l'intérêt des méthodes différentielle et intégrale pour la détermination de l'ordre.</p> <p>On étudie en travaux pratiques la cinétique d'une réaction chimique suivie par spectrophotométrie</p>
Dégénérescence de l'ordre.	Les travaux pratiques donnent l'occasion de rencontrer des situations de dégénérescence de l'ordre et de rechercher dans quelle mesure des résultats expérimentaux sont compatibles avec l'hypothèse d'un ordre donné.
Temps de demi-vie d'un réactif, temps de demi-réaction.	<p>On rappelle la notion de temps de demi-réaction et on complète l'étude en examinant d'autres cas (exemple : deux réactifs mélangés en proportions stœchiométriques).</p> <p>On rappelle le temps de demi-vie d'un nucléide radioactif lors d'une transformation nucléaire.</p> <p><b>Activité numérique : à l'aide d'un langage de programmation ou d'un logiciel dédié, et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique de formation ou de consommation, d'une vitesse de réaction et tester une loi de vitesse donnée.</b></p>
<sup>1</sup> nouvelle appellation de la constante de vitesse selon la recommandation de l'UICPA (union internationale de chimie pure et appliquée)	

## 2.2 Mécanismes réactionnels en cinétique homogène

Programme	Commentaires
Processus élémentaires, molécularité, profil réactionnel, intermédiaire réactionnel, état de transition.	<p>On interprète qualitativement les phénomènes en termes de chocs efficaces.</p> <p>On signale l'influence de la concentration sur la fréquence des chocs et celle de la température sur la proportion de chocs efficaces.</p>

Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques. Loi de VAN'T HOFF.	On interprète l'influence des concentrations et de la température sur la vitesse d'un acte élémentaire, en termes de fréquence et d'efficacité des chocs entre entités.
Approximation de l'état quasi-stationnaire.	On utilise les ressources informatiques pour introduire l'approximation de l'état quasi stationnaire lors de l'étude de deux réactions successives.
Mécanismes en séquence ouverte (par stades). Étape cinétiquement déterminante.	On traite les exemples <i>SN1</i> , <i>SN2</i> , <i>E1</i> et <i>E2</i> . L'étude des mécanismes s'appuie sur les lois de vitesses expérimentales.
Mécanismes en séquence fermée (en chaîne).	La définition quantitative de la longueur de chaîne est hors programme.

### 3. Relations entre structure des entités chimiques, propriétés physiques et réactivité

Il s'agit de fournir aux élèves un bref aperçu sur l'interprétation de la structure de la matière à partir des résultats de la mécanique quantique. Ce qui conduit naturellement à l'évolution des propriétés des éléments chimiques dans la classification périodique.

On pourra signaler que MENDELIEV avait établi une première classification périodique en se basant sur les analogies des propriétés chimiques des corps simples.

Les programmes des classes antérieures contiennent un certain nombre de notions sur la structure de la matière. Dans les programmes de chimie des classes préparatoires la structure de la matière est traitée avec une approche différente. Sauf mention contraire, on reprendra complètement ces notions.

Les objectifs principaux de cette partie sont :

- distinguer les échelles microscopique et macroscopique ;
- utiliser à bon escient un vocabulaire précis (isotope, atome, élément chimique, entité chimique, espèce chimique), adapté à l'échelle de description utilisée ;
- utiliser le tableau périodique des éléments pour déterminer ou justifier des structures d'entités et des propriétés microscopiques (polarité, polarisabilité, amphiphilie, nucléophilie, électrophilie) ;
- s'approprier les outils de description des entités chimiques et leur complémentarité dans la description des interactions intermoléculaires ;
- relier structure et propriétés microscopiques aux grandeurs et comportements macroscopiques (cohésion, solubilité, miscibilité, températures de changement d'état, tensioactivité) ;
- appréhender la notion de solvant, de tensioactif, d'émulsion au niveau microscopique à travers les interactions intermoléculaires et au niveau macroscopique par leur utilisation au laboratoire, dans l'industrie et dans la vie courante ;
- maîtriser et utiliser différentes représentations schématisées d'une entité chimique ;
- pratiquer un raisonnement qualitatif argumenté pour expliquer le choix d'un mécanisme réactionnel en synthèse organique.

#### 3.1 Structure électronique de l'atome

La compréhension des réactions chimiques nécessite de connaître la structure de la matière. Le composant de base de la matière étant l'atome, l'objectif de cette partie est d'étudier la structure de l'atome et en particulier la répartition des électrons au sein de l'atome. On étudie ensuite l'outil essentiel qu'est la classification périodique des éléments : construction, extraction des informations et discussion de l'évolution de quelques propriétés atomiques.

Programme	Commentaires
<b>Structure électronique de l'atome</b>	
Atome, élément, isotopes, abondance isotopique. Électrons, protons, neutrons. Le noyau : nombres Z, A, isotopes. Masse d'un atome, masse molaire atomique, constante d'AVOGADRO, la mole.	Les structures de l'atome et du noyau, vues dans les classes antérieures, sont rappelées sommairement. On donne les ordres de grandeur de la taille d'un atome, des masses et des charges de l'électron et du noyau.
Existence de niveaux d'énergie quantifiés dans l'atome, dégénérescence de ces niveaux. Orbitale atomique.	On se contente de la représentation des orbitales atomiques s, p et d sans chercher à expliciter les expressions mathématiques des fonctions d'onde.

Définition des nombres quantiques $n$ , $l$ , $m_l$ et $m_s$ . Principe de PAULI. Configuration électronique d'un atome et d'un ion monoatomique : règles de remplissage des cases quantiques (HUND et KLECHKOWSKY). Électrons de cœur et de valence. Prévion de la formule des ions monoatomiques d'un élément.	Ces nombres permettent une classification de certains états d'un électron.
<b>Classification périodique des éléments</b>	
Architecture et lecture de la classification périodique : familles chimiques, structure en blocs. Évolution de quelques propriétés atomiques : énergie d'ionisation, affinité électronique, électronégativité (au sens de MULLIKEN), rayons atomiques, rayons de VAN DER WAALS, polarisabilité, acido-basicité et rédox.	On présente la classification périodique en 18 colonnes recommandée par l'UICPA. On relie la position d'un élément dans le tableau périodique à la configuration électronique et au nombre d'électrons de valence de l'atome correspondant. On dégage le lien entre ces propriétés et les électrons de valence. On signale l'existence d'autres échelles d'électronégativité : PAULING et ALRED - ROCHOW. On interprète la différence de valeur entre le rayon d'un atome et le rayon de ses ions. On donne des ordres de grandeur de ces rayons. Cette rubrique s'appuie sur l'utilisation d'un logiciel ou d'une banque de données sur les éléments chimiques.

### 3.2 Structure électronique des molécules

Cette partie aborde l'étude de la constitution de la matière au niveau microscopique en s'appuyant sur le tableau périodique des éléments, outil essentiel du chimiste, dans l'objectif de développer progressivement les compétences relatives à l'utilisation des informations qu'il contient pour prévoir, dans cette partie, le nombre de liaisons d'un atome et la nature (polaire, ionique) des liaisons chimiques.

Programme	Commentaires
Modèle de LEWIS de la liaison covalente Liaison covalente localisée. Ordres de grandeur de la longueur et de l'énergie d'une liaison covalente. Règle de l'octet.	Toute théorie de la liaison covalente est hors programme.  On utilise des exemples, comme celui des radicaux libres, pour illustrer les limites de la règle de l'octet.
Schéma de LEWIS d'une molécule ou d'un ion monoatomique ou d'un ion polyatomique pour les éléments des blocs s et p.  Liaison covalente délocalisée : mésomérie.	On rencontre des espèces pour lesquelles plusieurs formules de Lewis peuvent être proposées, mais l'étude en tant que telle de la mésomérie est hors programme. On identifie et on représente les enchaînements donnant lieu à une délocalisation électronique. On met en évidence une éventuelle délocalisation électronique à partir de données expérimentales.
Prévion de la géométrie d'une molécule ou d'un ion polyatomique par la méthode de répulsion des paires électroniques de la couche de valence. Méthode VSEPR ou règles de GILLESPIE).  Représentation de CRAM.	Les structures étudiées font intervenir les 18 premiers éléments chimiques, en plus du brome et de l'iode. On représente les structures de type $AX_n$ , avec $n \leq 6$ . On se limite aux formules $AX_nE_m$ avec $n + m \leq 4$ et aux formules $AX_5$ et $AX_6$ . On relie la structure géométrique d'une molécule à l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent.
Électronégativité : liaison polarisée, molécule polaire, moment dipolaire.	On prévoit la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des deux atomes mis en jeu. On relie l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique d'une molécule. On précise la direction et le sens du vecteur moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule.

### 3.3 Stéréochimie des molécules organiques

L'étude de la réactivité des espèces organiques nécessite l'acquisition de savoirs liés à la description géométrique des structures, à l'analyse de la réactivité des espèces et à la description des grands types de réactions.

Certaines notions ont déjà été introduites au lycée (diastéréoisomères Z/E, énantiomères, mélange racémique,

conformations, sites accepteur et donneur d'électrons, mouvement de doublet et flèche courbe, modification de chaîne et de groupe caractéristique, substitution, addition, élimination) ; elles seront réactivées et approfondies, notamment par le biais des activités expérimentales.

Sans donner lieu à une étude systématique, l'utilisation de la nomenclature IUPAC des composés, déjà engagée dans le secondaire, s'enrichit au fur et à mesure des besoins.

Programme	Commentaires
Formule brute. Formules planes développées, semi-développées.	Les notions de formule brute, formule développée, de chaînes linéaires ramifiées, cycliques, saturées et non saturées sont vues en première année du baccalauréat. Elles seront rappelées brièvement.
Représentation topologique en perspective cavalière. Représentation de NEWMAN. Isomérisation de constitution (isomérisation de chaîne, isomérisation de position, isomérisation de fonction).  Stéréoisomérisation de conformation en série aliphatique non cyclique ; ordre de grandeur de la barrière conformationnelle. Stéréoisomérisation de configuration : chiralité, énantiomérisation, diastéréoisomérisation descripteurs <b>stéréochimiques R, S, Z, E</b> .  Activité optique, pouvoir rotatoire. Loi de BIOT.	Les représentations en perspective de CRAM sont vues dans les classes antérieures. La représentation de FISCHER est hors programme. Les règles élémentaires de nomenclature seront données au fur et à mesure du déroulement du cours de chimie organique. La nomenclature érythro-thréo n'est pas utilisée. On utilise la nomenclature cis/trans pour les stéréoisomères des composés cycliques disubstitués.  On habitue les élèves à représenter une entité chimique organique à partir de son nom fourni en nomenclature systématique, en tenant compte de la donnée d'éventuelles informations stéréochimiques, en utilisant un type de représentation donné. On relie la valeur du pouvoir rotatoire d'un mélange de stéréoisomères à sa composition.
Séparation de diastéréoisomères et d'énantiomères.	On cite les analogies et différences de propriétés entre des diastéréoisomères et des énantiomères. On illustre, à l'aide d'un exemple, les méthodes de séparation des énantiomères.

### 3.4 Relations entre la structure des entités et les propriétés physiques macroscopiques

Cette partie a pour objectif de permettre l'identification des interactions entre entités moléculaires ou ioniques afin d'interpréter, de prévoir ou de comparer certaines propriétés physiques : température de changement d'état, miscibilité, solubilité.

De nombreuses illustrations et applications dans la vie courante, au niveau du laboratoire ou dans le domaine du vivant peuvent être proposées.

Programme	Commentaires
<b>Interactions entre entités</b> Interactions de VAN DER WAALS. Polarisabilité. Liaison hydrogène (interaction par pont hydrogène). Ordres de grandeur énergétiques des interactions entre entités et de liaisons hydrogène.	On lie la polarisabilité d'un atome à sa position dans le tableau périodique.  On donne des ordres de grandeur des énergies mises en jeu et on souligne les conséquences sur les propriétés physiques. On signale que la liaison hydrogène peut être aussi intramoléculaire.
<b>Changements d'état</b> Température de changement d'état de corps purs moléculaires.	On prévoit ou on interprète les températures de changement d'état de corps purs moléculaires par l'existence d'interactions de VAN DER WAALS ou de liaisons hydrogène.
<b>Solubilité, miscibilité</b> Grandeurs caractéristiques et propriétés de solvants moléculaires : moment dipolaire, permittivité relative,	On donne les étapes de la technique d'extraction par solvant (mise en contact du solvant avec la substance contenant le composé à extraire, décantation...). On

caractère protogène ou protique. Miscibilité de deux solvants. Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.  Séparation d'espèces d'un mélange : extraction par solvant, dissolution, précipitation, lavage. Constante de partage, $\log P$ . <b>Amphiphilie</b> Espèces chimiques amphiphiles, micelles, structure schématique des membranes cellulaires.  Émulsions.	indique également que cette technique est très utilisée dans le cadre de la Chimie Verte (par exemple, pour l'extraction des huiles essentielles à partir de substances naturelles) On précise également les critères pour le choix du solvant extracteur (non miscibilité avec le liquide contenant l'espèce chimique à extraire, la densité...)  On lie la structure des entités et les propriétés physiques d'espèces chimiques amphiphiles (concentration micellaire critique, solubilité).  On distingue la phase dispersée et la phase continue. On interprète les propriétés détergentes ou émulsifiantes des espèces chimiques amphiphiles.
---	--

### 3.5 Réactivité des espèces organiques et premières applications en synthèse

L'objectif de cette partie est d'aborder les premières synthèses organiques en interprétant les transformations chimiques associées à partir de la réactivité des espèces organiques mises en jeu, réactivité déduite de la structure et des propriétés des entités chimiques qui les composent ; pour ce qui concerne les propriétés acido-basiques, une table de  $pK_a$  sera systématiquement fournie.

Les premières modélisations, au niveau microscopique, des transformations chimiques par un mécanisme réactionnel sont établies sur des exemples simples faisant intervenir des entités nucléophiles et électrophiles, acides et basiques. Ces modélisations permettent de rendre compte de modifications de groupes caractéristiques (substitution, élimination, addition) et de chaînes carbonées, ainsi que de propriétés cinétiques ou stéréochimiques.

Les modèles mécanistiques et le modèle du complexe activé sont introduits sur des exemples de transformations s'appuyant, dans un premier temps, sur les halogénoalcane, mais dans le but d'une maîtrise permettant un réinvestissement à d'autres groupes caractéristiques. L'approche mécanistique est privilégiée à l'approche fonctionnelle pour favoriser le raisonnement et la transférabilité dans des situations analogues et pour commencer à engager la réflexion sur les stratégies de synthèse.

Programme	Commentaires
<b>Réactivité des espèces organiques et écriture des mécanismes réactionnels</b>	
Conséquences de la structure sur la réactivité : nucléophile, électrophile.  Formalisme des flèches courbes.	On habitue les élèves à identifier les sites électrophiles et/ou nucléophiles d'une entité chimique.  On utilise le formalisme des flèches courbes pour rendre compte d'un acte élémentaire et le relier aux caractères nucléophile et électrophile des entités.
<b>Synthèse organique en laboratoire</b>	
Déroulement expérimental d'une synthèse organique : étapes de transformation, de séparation, de purification et de caractérisation. Détermination du rendement.	On décrit un protocole expérimental sur un exemple simple et représentatif d'une synthèse organique en laboratoire. On présente et on justifie les différentes étapes de cette synthèse.
<b>Modifications de groupe caractéristique : exemple des halogénoalcane</b>	
Substitution nucléophile aliphatique : mécanismes limites $SN_1$ et $SN_2$ ; propriétés cinétiques et stéréochimiques. Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique. Un modèle pour l'état de transition : postulat de HAMMOND.	On justifie le choix d'un mécanisme limite $SN_1$ ou $SN_2$ par des facteurs structuraux des réactifs et par des résultats expérimentaux sur la stéréochimie des produits ou sur la loi de vitesse de la réaction.  On utilise le postulat de HAMMOND pour interpréter l'influence de la stabilité du carbocation sur la vitesse d'une $SN_1$ .
$\beta$ -élimination ; mécanisme limite $E_2$ , propriétés	On traite la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la

stéréochimiques, régiosélectivité.	stéréospécificité éventuelle d'une $\beta$ -élimination sur l'exemple d'un halogénoalcane acyclique.
Compétition entre les réactions de substitution et d'élimination.	On interprète la formation de produits indésirables par la compétition entre les réactions de substitution et d'élimination.
<b>Construction du squelette carboné : synthèse et utilisation d'organomagnésiens mixtes</b>	
Organomagnésiens mixtes : propriétés nucléophiles ; préparation à partir des espèces halogénées ; inversion de polarité (Umpolung) lors de l'insertion du magnésium ; intérêt des organométalliques dans la construction d'une chaîne carbonée.	On indique comment on peut prévoir les réactifs utilisés lors de la synthèse magnésienne d'un alcool ou d'un acide carboxylique.
Addition nucléophile, sur l'exemple des réactions entre un organomagnésien mixte et un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone : mécanisme.	

#### 4. Structure microscopique et organisation de la matière solide

Il s'agit ici de donner un aperçu sur la structure microscopique des édifices chimiques cristallins en s'appuyant sur quelques exemples.

L'introduction des notions de base de cette partie nécessite l'utilisation de modèles de réseaux cristallins ou un logiciel pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques.

L'objectif principal de l'étude des cristaux métalliques, covalents et ioniques est d'aborder une nouvelle fois la notion de modèle : les aller-retours entre le niveau macroscopique (solides de différentes natures) et la modélisation microscopique (cristal parfait) permettent de montrer les limites du modèle du cristal parfait et de confronter les prédictions faites par ce modèle aux valeurs expérimentales mesurées sur le solide réel (distances internucléaires et interatomiques, masse volumique, etc.). Cette partie constitue une occasion de revenir sur les positions relatives des éléments dans le tableau périodique, en lien avec la nature des interactions assurant la cohésion des édifices présentés, ainsi que sur les interactions intermoléculaires et la notion de solubilisation pour les solides ioniques et moléculaires.

Une réflexion sur les modèles conduisant à la détermination des différents types de rayons à partir des méthodes expérimentales d'analyse des structures des solides peut être proposée.

La connaissance de la maille cubique à faces centrées (CFC) est exigible. La constitution d'autres structures cristallines est fournie.

##### 4.1 Modèle du cristal parfait

Programme	Commentaires
<b>Généralités</b>	
Solides amorphes, solides cristallins, solides semi-cristallins ; variétés allotropiques. Interprétation de la cohésion des cristaux : liaisons métallique, covalente et ionique, liaisons intermoléculaires (Liaison de VAN DER WAALS et liaison hydrogène).	On illustre l'influence des conditions expérimentales sur la formation de solides et de solides cristallins.
Description du cristal parfait : réseau, nœud, motif, maille élémentaire. Population (nombre de motifs), compacité, coordinence, masse volumique. Rayons métallique, covalent, de VAN DER WAALS ou ionique.	On présente le modèle des sphères dures.  On montre le calcul de ces grandeurs dans le cas général.  Les réseaux de BRAVAIS ne sont pas au programme.
Description des modèles d'empilement compact de sphères identiques : empilement hexagonal compact ABABAB . . . , empilement cubique à faces centrées ABCABC . . .	On localise les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement. On examine ici les deux façons les plus courantes : hc et cfc. On détermine la coordinence. On calcule le(s) paramètre(s) de la maille et la compacité dans les deux cas hc et cfc ainsi que le rapport c/a dans la

	structure hc. On relie le rayon métallique, covalent, de VAN DER WAALS ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée.
Empilements non compacts : structure cubique simple (cs), structure cubique centrée (cc).	On présente chaque structure à l'aide de la maille élémentaire et on calcule le paramètre de la maille, le nombre de motifs par maille ainsi que la compacité et la masse volumique.
Sites interstitiels cristallographiques : site cubique, site octaédrique, site tétraédrique.	Il est possible d'utiliser un logiciel pour visualiser les sites. On détermine la coordinence de chaque type de site ainsi que l'habitabilité d'un site.
Limites du modèle du cristal parfait.	On confronte les données expérimentales aux prévisions du modèle.

#### 4.2 Structures des corps composés ioniques et binaires

Programme	Commentaires
Cohésion et propriétés physiques des solides ioniques. Structure de type chlorure de césium CsCl, structure de type chlorure de sodium NaCl, structure de type blende (variété cubique du ZnS), structure de type fluorine (fluorure de calcium CaF <sub>2</sub> ).	On présente chaque structure et on calcule la coordinence, la compacité ainsi que le nombre de motifs par maille. On explique la stabilité de la structure en donnant la condition sur les rayons des cations et des anions. On donne des exemples de composés cristallisant dans chaque type de structure.

#### 4.3 Cristaux covalents et moléculaires

Programme	Commentaires
Cohésion et propriétés physiques des solides covalents et moléculaires.	On relie les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de VAN DER WAALS et des interactions par pont hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.
Structure de type diamant et structure de type graphite.	On donne les valeurs de l'angle C-C-C et l'énergie de la liaison C-C pour justifier que le diamant est un composé dur et isolant électrique. On justifie que le carbone graphite est conducteur électrique.
Structure de la glace de type diamant.	On interprète la cohésion de la glace par l'existence d'interactions type liaison hydrogène.

## Annexes

### 1. Liste de matériel de chimie

Le standard national du matériel des CPGE donne la liste globale et détaillée du matériel nécessaire à la mise en œuvre du programme de physique et chimie en ces classes.

Le tableau ci-dessous donne le matériel nécessaire à la mise en œuvre des programmes et que les élèves doivent savoir utiliser lors d'une évaluation pratique avec l'aide d'une notice simplifiée. Une utilisation de matériel hors de cette liste lors d'épreuves d'évaluation n'est pas exclue, mais elle doit obligatoirement s'accompagner d'instructions appropriées et d'une introduction guidée suffisamment détaillée.

Matériel
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verrerie classique de chimie analytique : burettes, pipettes jaugées et graduées, fioles jaugées, erlenmeyers, béchers, etc.</li> <li>• Matériel classique du laboratoire de chimie : dispositifs de chauffage ou de refroidissement (bain-marie, bain froid, etc.), dispositifs d'agitation, matériel de filtration sous pression atmosphérique et sous pression réduite</li> <li>• Carte d'acquisition</li> <li>• Spectrophotomètre UV-visible</li> <li>• pH-mètre et électrodes de mesure</li> <li>• Voltmètre et électrodes de mesure</li> </ul>

- Conductimètre et cellule de mesure
- Thermomètre
- Balance de précision

## 2. Outils mathématiques pour la chimie

L'utilisation d'outils mathématiques est indispensable en sciences physiques. La capacité à mettre en œuvre de manière autonome certains de ces outils mathématiques dans le cadre des activités relevant de la chimie fait partie des compétences exigibles à la fin de la première année. Le tableau ci-dessous explicite ces outils ainsi que le niveau de maîtrise attendu en fin de première année. Il est complété dans le programme de seconde année. Cependant les situations dont la gestion manuelle ne relèverait que de la technicité sont traitées à l'aide d'outils numériques (calculatrices, logiciels de calcul numérique).

Programme	Savoir-faire mathématiques exigibles
<p><b>Équations algébriques :</b></p> <p>Systèmes linéaires de <math>n</math> équations à <math>p</math> inconnues.</p> <p>Équations non linéaires.</p>	<p>Identifier les variables (inconnues) nécessaires à la modélisation du problème sous forme d'un système d'équations linéaires. On donne l'expression formelle des solutions dans le seul cas <math>n = p = 2</math>.</p> <p>Représenter graphiquement une équation de la forme <math>f(x) = g(x)</math> et on interprète graphiquement la ou les solutions.</p>
<p><b>Équations différentielles linéaires et non linéaires :</b></p> <p>Équations différentielles linéaires à coefficients constants. Forme canonique.</p> <p>Équations différentielles linéaires du premier ordre à coefficients constants : <math>y' + ay = f(x)</math>.</p>	<p>Identifier l'ordre d'une équation différentielle.</p> <p>Trouver la solution générale de l'équation sans second membre (équation homogène).</p> <p>Trouver la solution de l'équation complète correspondant à des conditions initiales données. Représenter graphiquement cette solution.</p> <p>Faire le lien entre les conditions initiales et le graphe de la solution correspondante.</p>
<p><b>Fonctions :</b></p> <p>Fonctions usuelles.</p> <p>Dérivée. Dérivée d'une fonction composée. Dérivée temporelle d'une fonction, notation <math>\frac{dx}{dt}</math>.</p> <p>Primitive et intégrale.</p> <p>Valeur moyenne.</p> <p>Représentation graphique d'une fonction.</p>	<p>Exponentielle, logarithme népérien et décimal, cosinus, sinus, tangente, puissance réelle (<math>x \rightarrow x^a</math>).</p> <p>Connaître et utiliser les développements limités à l'ordre 1 des fonctions <math>(1+x)^a</math> et <math>\ln(1+x)</math>, <math>\exp(x)</math>.</p>

## 3. Outils numériques pour la chimie

La prise en compte de l'enseignement de l'informatique en sciences physiques est un défi important pour notre système éducatif. L'introduction d'activités numériques dans le programme des classes préparatoires prend en compte l'importance des sciences numériques dans la formation des scientifiques notamment dans le domaine de la simulation et de la modélisation.

En sciences physiques, l'utilisation des outils numériques de codage en langage Python est centrée sur la découverte de cet outil de programmation et l'exploitation de fonctions extraites de ses diverses bibliothèques. Python - muni de ses nombreuses bibliothèques - est devenu le langage de référence dans les classes préparatoires scientifiques. Il peut être utilisé comme : simple calculatrice, outil de résolution, visualisation graphique (avec Matplotlib), simulation numérique (NumPy/SciPy), calcul formel (SymPy), réalisation d'interface graphique (TKinter, PyQt ...), production de sites, ....

Les activités numériques de codage fixées dans ce programme permettent aux élèves de développer des connaissances et des savoir-faire utiles à la chimie comme le raisonnement, la logique ou la décomposition d'un problème complexe en étapes plus simples.



Le tableau ci-dessous explicite les outils relatifs aux activités numériques ainsi que les savoir-faire exigibles en fin de première année. Il sera complété dans le programme de chimie de seconde année.

Programme	Savoir-faire exigibles
<b>1. Outils numériques</b>	
Représentation graphique d'un nuage de points. Représentation graphique d'une fonction. Courbes planes paramétrées.	Utiliser les fonctions de base de la bibliothèque <b>matplotlib</b> pour représenter un nuage de points. Utiliser les fonctions de base de la bibliothèque <b>matplotlib</b> pour tracer la courbe représentative d'une fonction. Utiliser les fonctions de base de la bibliothèque <b>matplotlib</b> pour tracer une courbe plane paramétrée.
<b>2. Équations algébriques</b>	
Résolution d'une équation algébrique ou d'une équation transcendante : méthode dichotomique.	Déterminer, en s'appuyant sur une représentation graphique, un intervalle adapté à la recherche numérique d'une racine par une méthode dichotomique. Mettre en œuvre une méthode dichotomique afin de résoudre une équation avec une précision donnée. Utiliser la fonction <b>bisect</b> de la bibliothèque <b>scipy.optimize</b> (sa spécification étant fournie).
<b>3. Intégration – Dérivation</b>	
Calcul approché d'une intégrale sur un segment par la méthode des rectangles. Calcul approché du nombre dérivé d'une fonction en un point.	Mettre en œuvre la méthode des rectangles pour calculer une valeur approchée d'une intégrale sur un segment. Utiliser un schéma numérique pour déterminer une valeur approchée du nombre dérivé d'une fonction en un point.
<b>4. Équations différentielles</b>	
Équations différentielles d'ordre 1. Équations différentielles d'ordre supérieur ou égal à 2.	Mettre en œuvre la méthode d'EULER explicite afin de résoudre une équation différentielle d'ordre 1. Transformer une équation différentielle d'ordre n en un système différentiel de n équations d'ordre 1. Utiliser la fonction <b>odeint</b> de la bibliothèque <b>scipy.integrate</b> (sa spécification étant fournie).
<b>5. Probabilités – statistiques</b>	
Variable aléatoire.	Utiliser les fonctions de base des bibliothèques <b>random</b> et/ou <b>numpy</b> (leurs spécifications étant fournies) pour réaliser des tirages d'une variable aléatoire. Utiliser la fonction <b>hist</b> de la bibliothèque <b>matplotlib.pyplot</b> (sa spécification étant fournie) pour représenter les résultats d'un ensemble de tirages d'une variable aléatoire. Déterminer la moyenne et l'écart-type d'un ensemble de tirages d'une variable aléatoire.
Régression linéaire.	Utiliser la fonction <b>polyfit</b> de la bibliothèque <b>numpy</b> (sa spécification étant fournie) pour exploiter des données. Utiliser la fonction <b>random.normal</b> de la bibliothèque <b>numpy</b> (sa spécification étant fournie) pour simuler un processus aléatoire.