

## PROGRAMME DE CHIMIE DE PREMIERE ANNEE DE LA FILIERE PC-SI

## Programme de la première période commune aux filières PC et PSI

## I. L'architecture moléculaire

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

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

## Programme

## Commentaires

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

Les limites du modèle de Bohr permettront d'introduire le modèle quantique. Aucune question de cours ni aucun calcul ne seront posés sur le modèle de Bohr.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les évolutions et les analogies dans les colonnes et les lignes, y compris pour les séries de transition, seront mis en évidence. L'existence d'autres échelles d'électronégativité en particulier celle de Pauling sera signalée.

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

## I.2 Structure électronique des molécules

Liaison covalente localisée : notation de Lewis.

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

Liaison covalente délocalisée : mésomérie et résonance.

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

Prévision de la géométrie par la méthode de Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence (VSEPR).

Des exemples de type  $AX_nE_p$  avec  $n+p = 2, 3, 4, 5, 6$ , seront envisagés.

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

## II. Cinétique des systèmes chimiques

### Préambule

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

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

Lois de vitesse; ordre.

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

Notion de mécanismes réactionnels en cinétique homogène. Molécularité  
Processus élémentaires; intermédiaires de réaction, état de transition.

Approximation de l'état quasi-stationnaire.

Approximation de l'étape cinétiquement déterminante.

### III. Structure, réactivité et synthèse en chimie organique

#### **Préambule**

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

#### **III.1 Stéréochimie des molécules organiques**

Représentations de Newman , de Cram et perspective.

Stereo-isomérisation de configuration : Z et E, R et S, énantiomérisation et diastéréoisomérisation.

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

L'écriture topologique des molécules (représentation sans les hydrogènes des chaînes carbonées) sera également présentée. La représentation de Fischer est hors programme.

La nomenclature érythro-threo ne sera pas utilisée.

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

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

#### **III.2 Les liaisons simples carbone-halogène**

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

Les dérivés fluorés des alcanes ne sont pas au programme.

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

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

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

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

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

La règle de Zaitsev ne sera pas justifiée.

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

### III.3 Les liaisons simples carbone-oxygène

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

Passage de ROH à RX :

- par HX (mécanisme) (X=Cl, Br, I);
- par  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$  et  $\text{SOCl}_2$ .

Les mécanismes des réactions mettant en jeu  $\text{PX}_3$  et  $\text{SOCl}_2$  ne sont pas au programme.

Déshydratations inter et intramoléculaire en milieu acide (mécanismes).

## Programme de la deuxième période spécifique à la filière PC

### I. L'architecture moléculaire

#### I.2 Structure électronique des molécules (suite)

Niveaux énergétiques électroniques :

- principe de construction des orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'orbitales atomiques;
- utilisation du diagramme des orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires des éléments de la deuxième période;
- théorie du champ cristallin: application aux complexes octaédriques.

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

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

### II. Thermodynamique des systèmes chimiques

#### II.1 Applications du premier principe de la thermodynamique

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

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

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

Système fermé siège d'une transformation physico-chimique :

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

Les enthalpies standard  $\Delta_r H^\circ$ , d'ionisation, d'attachement électronique (fixation d'électrons), réticulaire et de changement d'état seront définies. Les trois premières grandeurs pourront être assimilées aux grandeurs correspondantes : énergie

d'ionisation, opposé de l'affinité électronique, énergie réticulaire, définies plus précisément comme énergie interne standard à 0 K des mêmes réactions.

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

## II.2 Equilibres chimiques en solution aqueuse

### *Préambule*

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

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

Relation de Guldberg et Waage :

- application aux équilibres acido-basiques, de complexation et de précipitation (solubilité);
- application aux équilibres et réactions d'oxydoréduction.

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

Potentiel d'électrode; formule de Nernst.

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

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

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

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

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

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

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

**III.5 Les organomagnésiens mixtes**

Préparation des organomagnésiens mixtes; conditions expérimentales.

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

Nucléophilie, basicité des organomagnésiens mixtes.

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

La synthèse des magnésiens acétyléniques et vinyliques sera présentée.

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

On se limitera à un schéma mécanistique simple.

**III.6 Elaboration de matériaux organiques thermoplastiques**

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

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

Polymérisations anionique et radicalaire homogène :

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

Relation entre la structure et les propriétés macroscopiques des polymères

**Programme de la deuxième période spécifique à la filière PSI**
**I. L'architecture de la matière (suite)****I.3 Structure et organisation de la matière condensée****Préambule**

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

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

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

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

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

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

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

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

**Un assemblage pseudo-compact : le cubique centré .**

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

Seul le cas du réseau cubique pour décrire les deux types de sites et calculer leurs dimensions respectives sera étudié.  
En travaux pratiques, on pourra s'aider d'un logiciel pour la visualisation des sites dans les cas les plus simples (système cubique , système hexagonal) et dans quelques systèmes plus complexes.

**Assemblages ioniques :**

-description des divers types de structures dérivées du réseau cubique compact selon le remplissage des sites (type NaCl, type ZnS, type CaF<sub>2</sub>);

-cas du cubique CsCl;

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

## II. Thermodynamique des systèmes chimiques

### II.1 Applications du premier principe de la thermodynamique

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

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

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

**Système fermé siège d'une transformation physico-chimique :**

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

- enthalpie standard de formation.

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

## II.2 Equilibres d'oxydoréduction en solution aqueuse

### Préambule

*L'objet du présent programme est de fournir les bases nécessaires à la compréhension des réactions en solution aqueuse, en mettant l'accent sur les processus d'oxydoréduction. Pour les réactions acido-basiques, de précipitation et de complexation, on introduit uniquement la notion de domaine de prédominance ou d'existence d'une espèce en vue de l'établissement des diagrammes potentiel-pH en deuxième année. On évitera les calculs dont le seul objectif est la détermination d'un pH.*

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

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

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

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

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

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

Dosages redox par potentiométrie

Cette partie sera développée en travaux pratiques.

## TRAVAUX PRATIQUES

### Préambule

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

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

Les épreuves de travaux pratiques demandées aux concours d'admission des grandes écoles seront établies à partir de la liste figurant en annexe. Elles pourront faire appel aux thèmes étudiés et aux connaissances acquises pendant les deux années de préparation. Ces épreuves devront tenir compte de l'esprit dans lequel aura été dispensé l'enseignement, conformément aux indications données ci-dessus. Elles devront permettre de juger, non seulement le savoir-faire des candidats, mais aussi le sens critique, l'initiative, le réflexe et le comportement devant les réalités expérimentales ; un compte-rendu leur sera demandé. Pour ce qui concerne l'outil informatique, il pourra être proposé d'utiliser un ordinateur en tant qu'assistant ; une procédure simple étant clairement indiquée au candidat, aucune connaissance préalable du matériel et des logiciels ne devra être requise, de façon à ce que l'épreuve conserve le but unique d'évaluer les capacités en physique ou en chimie.

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

Si les candidats étaient appelés à utiliser d'autres appareils, toutes les indications nécessaires devront leur être fournies.

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

### Thèmes et méthodes

- Présentation des règles de sécurité au laboratoire.
- Détermination d'enthalpies de réaction.
- Etude expérimentale sur quelques propriétés chimiques des corps simples et composés de la troisième période et de la colonne des halogènes.
- Vérification de la loi de Beer-Lambert.
- Méthodes de dosages volumétriques à l'aide d'indicateurs de fin de réaction.
- Tracé et exploitation de courbes de titrage par pHmétrie, conductimétrie et potentiométrie.
- Détermination des constantes thermodynamiques en solution aqueuse : constante d'acidité, produit de solubilité, constante de dissociation ou de formation de complexe, potentiel standard d'oxydoréduction.
- Etude d'une cinétique chimique : vérification de l'ordre d'une réaction et détermination de la constante de vitesse. Influence de la température.
- Utilisation de modèles moléculaire et cristallin.
- Techniques de la chimie organique :
  - préparations simples;
  - séparation et caractérisation par chromatographie \*colonne et couches minces;
  - extraction par lavage et décantation;
  - \*caractérisation des groupes fonctionnels du programme;
  - recristallisation et prise de point de fusion;
  - \* distillations sous pression atmosphérique et sous pression réduite;
  - \* hydrodistillation ou entraînement à la vapeur d'eau.
- Certaines séances de travaux pratiques feront appel à l'utilisation d'outils informatiques :
  - pour la saisie et le traitement de données;
  - pour la simulation (thermodynamique, cinétique);
  - pour la modélisation moléculaire et la cristallographie.
- Utilisation de banques de données.

*\*pour l'option PC uniquement.*

## Matériel

Lunettes, gants, poires d'aspiration.

\*Balance électronique.

\*Spectrophotomètre UV-visible.

Verrerie usuelle de dosage : burette, fiole jaugée, pipette.

\*Agitateur magnétique.

\*pH-mètre, \*conductimètre, \*millivoltmètre interfacés à l'ordinateur.

Electrodes de référence, électrode de verre, électrodes métalliques.

Cellule de conductométrie.

Bain thermostaté.

Modèles moléculaires et cristallins.

Le poste de chimie organique : chauffage électrique, agitateurs magnétiques chauffants, réacteurs rodés, ampoule de coulée, ampoule à décanter, réfrigérant, trompe à eau, matériel de filtration, évaporateur rotatif.

Montages de distillation sous pression atmosphérique et sous pression réduite.

Matériel de chromatographie sur couches minces et sur colonne.

\*Banc Kofler.

\*Réfractomètre.

Etuve.

\*Ordinateur avec écran couleur et imprimante.

Logiciels :

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

CRC Handbook of Chemistry and Physics.

Usuel de chimie générale et minérale.

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