



Classes préparatoires aux grandes écoles

Filière scientifique

Voie Physique, chimie et sciences de l'ingénieur (PCSI)

Annexe 3 **Programme de chimie**

Programme de Chimie de la voie PCSI

Préambule

Objectifs de formation

Le programme de chimie de la classe de PCSI est conçu comme un socle cohérent et ambitieux de connaissances et de capacités scientifiques préparant les étudiant·es à la deuxième année de classe préparatoire et, au-delà, à un cursus d'ingénieur·e, de chercheur·se, d'enseignant·e ou de scientifique. Il s'agit de renforcer chez l'étudiant·e les compétences déjà travaillées au lycée inhérentes à la pratique de la démarche scientifique : observer et s'approprier, analyser et modéliser, réaliser et valider, et enfin communiquer et valoriser ses résultats. L'acquisition de ce socle par les étudiant·es constitue un objectif prioritaire pour l'enseignant·e.

Parce que la chimie est avant tout une science expérimentale qui développe la curiosité, la créativité et l'analyse critique, l'expérience est au cœur de son enseignement, que ce soit en cours ou lors des séances de travaux pratiques. Les activités expérimentales habituent les étudiant·es à se confronter au réel, comme ils auront à le faire dans l'exercice de leur métier d'ingénieur·e, de chercheur·se ou de scientifique.

De même, l'introduction de capacités numériques dans le programme prend en compte la place nouvelle des sciences numériques dans la formation des scientifiques, notamment dans le domaine de la simulation. Ces sciences offrent aujourd'hui aux étudiant·es la possibilité de modélisations numériques complexes, permettant de décrire plus finement le monde réel.

Afin justement de pouvoir élaborer des modèles en prise avec la réalité, les étudiant·es doivent apprendre à établir, de manière autonome, un lien fait d'allers-retours entre le « monde » des objets, des expériences, des faits et celui des concepts et des théories. La démarche de modélisation occupe donc une place centrale dans le programme et l'enseignant·e doit rechercher un point d'équilibre entre des approches complémentaires : conceptuelle et expérimentale, abstraite et concrète, théorique et appliquée, inductive et déductive, qualitative et quantitative.

La construction d'un modèle passe par l'utilisation maîtrisée des mathématiques dont un des fondateurs de la physique expérimentale, Galilée, énonçait déjà qu'elles sont le langage dans lequel est écrit le monde.

Enfin, l'autonomie de l'étudiant·e et la prise d'initiative sont spécifiquement développées à travers la pratique d'activités du type « résolution de problèmes » qui visent à apprendre à mobiliser connaissances et capacités pour répondre à un questionnement ou atteindre un but sans qu'aucune démarche de résolution ne soit fournie.

Organisation du programme

Le programme est organisé en deux parties.

Dans la première partie, intitulée « **Formation expérimentale** », sont décrits les objectifs de formation sur le thème « Mesures et incertitudes » ainsi que les méthodes et les capacités expérimentales que les étudiant·es doivent maîtriser à la fin de l'année scolaire. Leur mise en œuvre doit notamment s'appuyer sur des problématiques concrètes identifiées en gras dans la seconde partie du programme intitulée « **Contenus thématiques** ». Elles doivent être programmées par l'enseignant·e de façon à assurer un apprentissage progressif de l'ensemble des capacités attendues.

La seconde partie, intitulée « **Contenus thématiques** » est structurée autour de chapitres portant sur les transformations de la matière d'une part et la structure et les propriétés physiques et chimiques de la matière d'autre part, des modélisations macroscopiques et microscopiques venant rendre compte des

phénomènes de plus en plus précisément. La présentation en deux colonnes « notions et contenus » et « capacités exigibles » met en valeur les éléments clefs constituant le socle de connaissances et de capacités dont l'assimilation par tout·es les étudiant·es est requise. La progression dans les contenus disciplinaires est organisée en deux semestres. Pour faciliter la progressivité des acquisitions, des reprises sont effectuées en enrichissant les descriptions ; par exemple, les transformations sont essentiellement modélisées macroscopiquement au premier semestre, puis progressivement des descriptions microscopiques sont envisagées et enfin un dialogue entre les deux niveaux de description macroscopique-microscopique est engagé.

Certains items de cette seconde partie, **identifiés en caractères gras**, se prêtent particulièrement à une approche expérimentale. Ils doivent être abordés en priorité lors de séances de travaux pratiques où l'autonomie et l'initiative individuelle de l'étudiant·e doivent être privilégiées. La présence de capacités numériques explicitées atteste par ailleurs de la volonté de renforcer ce volet de la formation des étudiant·es ; l'annexe dédiée à cette composante en précise les objectifs.

Trois annexes sont consacrées d'une part au matériel nécessaire à la mise en œuvre des programmes, d'autre part aux outils mathématiques et aux outils numériques que les étudiant·es doivent savoir mobiliser de façon autonome dans le cadre des enseignements de chimie et de physique en fin de l'année de PCSI.

Ce programme précise les objectifs de formation à atteindre pour tou·tes les étudiant·es. Il n'impose en aucun cas une progression pour chacun des deux semestres ; celle-ci relève de la liberté pédagogique de l'enseignant·e.

Les compétences travaillées dans le cadre de la démarche scientifique

L'ensemble des activités proposées en classe préparatoire aux grandes écoles – activités expérimentales, résolutions de problèmes, TIPE, etc. – permet de travailler les compétences de la démarche scientifique qui figurent dans le tableau ci-dessous. Des capacités associées sont explicitées afin de préciser les contours de chaque compétence, elles ne constituent donc pas une liste exhaustive et peuvent parfois relever de plusieurs domaines de compétences. L'ordre de présentation de ces compétences ne préjuge pas d'un ordre de mobilisation de ces dernières lors d'une activité.

Les compétences doivent être acquises à l'issue de la formation en CPGE. Elles nécessitent d'être régulièrement mobilisées par les étudiant·es et sont évaluées en s'appuyant, par exemple, sur l'utilisation de grilles d'évaluation.

Compétence	Exemples de capacités associées
S'approprier	<ul style="list-style-type: none"> - Rechercher, extraire et organiser l'information en lien avec la situation étudiée. - Identifier la complémentarité d'informations présentées sous des formes différentes (texte, représentation graphique, tableau, etc.). - Énoncer ou dégager une problématique scientifique. - Représenter la situation par un schéma modèle. - Identifier les grandeurs pertinentes, leur attribuer un symbole. - Relier le problème à une situation modèle connue. - Acquérir de nouvelles connaissances en autonomie.
Analyser / Reasonner	<ul style="list-style-type: none"> - Formuler des hypothèses. - Décomposer un problème en plusieurs problèmes plus simples. - Proposer une stratégie pour répondre à une problématique. - Choisir, concevoir, justifier un protocole, un dispositif expérimental, un modèle ou des lois physiques. - Évaluer des ordres de grandeur. - Identifier les idées essentielles d'un document et leurs articulations.

	<ul style="list-style-type: none"> - Relier qualitativement ou quantitativement différents éléments d'un ou de documents.
Réaliser	<ul style="list-style-type: none"> - Mettre en œuvre les étapes d'une démarche, d'un protocole, d'un modèle. - Extraire une information d'un texte, d'une représentation graphique, d'un tableau, d'un schéma, d'une photo. - Schématiser un dispositif, une expérience, une méthode de mesure. - Utiliser le matériel et les produits de manière adaptée en respectant des règles de sécurité. - Effectuer des représentations graphiques à partir de données. - Mener des calculs analytiques ou à l'aide d'un langage de programmation, effectuer des applications numériques. - Conduire une analyse dimensionnelle.
Valider	<ul style="list-style-type: none"> - Exploiter des observations, des mesures en estimant les incertitudes. - Confronter les résultats d'un modèle à des résultats expérimentaux, à des données figurant dans un document, à ses connaissances. - Confirmer ou infirmer une hypothèse, une information. - Analyser les résultats de manière critique. - Repérer les points faibles d'une argumentation (contradiction, partialité, incomplétude, etc.). - Proposer des améliorations de la démarche ou du modèle.
Communiquer	<ul style="list-style-type: none"> - À l'écrit comme à l'oral : <ul style="list-style-type: none"> o présenter les étapes de sa démarche de manière synthétique, organisée et cohérente. o rédiger une synthèse, une analyse, une argumentation. o utiliser un vocabulaire scientifique précis et choisir des modes de représentation adaptés (schémas, représentations graphiques, cartes mentales, etc.). - Écouter, confronter son point de vue.

Le niveau de maîtrise de ces compétences dépend de l'**autonomie et de l'initiative** requises dans les activités proposées aux étudiant·es sur les notions et capacités exigibles du programme.

La mise en œuvre des programmes doit aussi être l'occasion d'aborder avec les étudiant·es des questions liées à la poursuite d'études scientifiques, à l'histoire de l'évolution des idées, des modèles et des théories en physique-chimie, à des questions liées à la recherche scientifique actuelle et à des enjeux citoyens comme par exemple la responsabilité individuelle et collective, la **sécurité** pour soi et pour autrui, l'éducation à l'**environnement** et au **développement durable**, le **réchauffement climatique**.

Repères pour l'enseignement

Dans le cadre de la liberté pédagogique, l'enseignant·e organise son enseignement en respectant trois grands principes directeurs :

- privilégier la mise en activité des étudiant·es en évitant tout dogmatisme : l'acquisition des connaissances, des capacités et des compétences sera d'autant plus efficace que les étudiant·es seront acteurs de leur formation. Les supports pédagogiques utilisés doivent notamment favoriser la réflexion, le raisonnement, la participation et l'autonomie des étudiant·es. L'investigation expérimentale et la résolution de problèmes favorisent cette mise en activité ;
- recourir à la mise en contexte des contenus scientifiques : le questionnement scientifique peut être introduit à partir de phénomènes naturels, de procédés industriels ou d'objets technologiques. Le recours à des approches documentaires est un moyen pertinent pour diversifier les supports d'accès à l'information scientifique et technologique et ainsi former l'étudiant·e à mieux en appréhender la complexité et à apprendre par lui-même. Lorsque le

thème traité s'y prête, l'enseignant·e peut le mettre en perspective avec l'histoire des sciences et des techniques, avec des questions d'actualité ou des débats d'idées ;

- contribuer à la nécessaire mise en cohérence des enseignements scientifiques ; la progression en chimie doit être articulée avec celles mises en œuvre dans les autres disciplines scientifiques, physique, mathématiques, informatique, sciences industrielles de l'ingénieur.

Concernant l'évaluation, qui vise à mesurer le degré de maîtrise du socle ainsi défini et le niveau d'autonomie et d'initiative des étudiant·es, l'enseignant·e veillera soigneusement à identifier les compétences et les capacités mobilisées dans les activités proposées afin d'en élargir le plus possible le spectre.

Formation expérimentale

Cette partie, spécifiquement dédiée à la mise en œuvre de la formation expérimentale des étudiant·es lors des séances de travaux pratiques, vient compléter la liste des thèmes d'étude – en gras dans la partie « **Contenus thématiques** » – à partir desquels la problématique d'une séance peut être définie.

D'une part, elle précise les connaissances et savoir-faire qui doivent être acquis dans le domaine de la **mesure** et de l'évaluation des **incertitudes**. D'autre part, elle présente de façon détaillée l'ensemble des **capacités expérimentales** qui doivent être acquises et pratiquées en autonomie par les étudiant·es à l'issue de leur première année de CPGE.

Une liste de matériel, que les étudiant·es doivent savoir utiliser avec l'aide d'une notice succincte, figure dans une annexe du présent programme.

1. Mesures et incertitudes

Les notions et capacités identifiées ci-dessous couvrent les deux années de formation en classe préparatoire aux grandes écoles ; leur pleine maîtrise est donc un objectif de fin de seconde année. Elles sont communes aux enseignements de physique et de chimie et leur apprentissage s'effectue de manière coordonnée entre les enseignant·es.

L'accent est mis sur la variabilité de la mesure d'une grandeur physique et sa caractérisation à l'aide de l'incertitude-type. La comparaison entre deux valeurs mesurées d'une même grandeur physique est conduite au moyen de l'écart normalisé, l'objectif principal étant de développer l'esprit critique des étudiant·es en s'appuyant sur un critère quantitatif. Le même esprit prévaut dans l'analyse des résultats d'une régression linéaire qui ne saurait s'appuyer sur l'exploitation non raisonnée du coefficient de corrélation (R^2).

Le recours à la simulation vise à illustrer, sur la base de résultats expérimentaux, 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	Capacités exigibles
Variabilité de la mesure d'une grandeur physique. Incertaince. Incertaince-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.

Incertitudes-types composées.	<p>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.</p> <p>Comparer entre elles les différentes contributions lors de l'évaluation d'une incertitude-type composée.</p> <p>Capacité numérique : simuler, à l'aide d'un langage de programmation ou d'un tableur, un processus aléatoire de type Monte Carlo permettant de caractériser la variabilité de la valeur d'une grandeur composée.</p>
Écriture du résultat d'une mesure.	Écrire, avec un nombre adapté de chiffres significatifs, le résultat d'une mesure.
Comparaison de deux valeurs ; écart normalisé.	<p>Comparer deux valeurs dont les incertitudes-types sont connues à l'aide de leur écart normalisé.</p> <p>Analyser les causes d'une éventuelle incompatibilité entre le résultat d'une mesure et le résultat attendu par une modélisation.</p>
Régression linéaire.	<p>Utiliser un logiciel de régression linéaire afin d'obtenir les valeurs des paramètres du modèle.</p> <p>Analyser les résultats obtenus à l'aide d'une procédure de validation : analyse graphique intégrant les barres d'incertitude ou analyse des écarts normalisés.</p> <p>Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation ou d'un tableur, simuler un processus aléatoire de variation des valeurs expérimentales de l'une des grandeurs – simulation Monte-Carlo – pour évaluer l'incertitude type sur les paramètres du modèle.</p>

2. Mesures et capacités expérimentales

Cette partie présente l'ensemble des capacités expérimentales que les étudiant·es doivent avoir acquises, durant les séances de travaux pratiques, à l'issue de la première année. Une séance de travaux pratiques s'articule autour d'une problématique, que les thèmes – repérés en gras dans le corps du programme – peuvent servir à définir.

Les capacités rassemblées ici ne constituent donc en aucun cas une liste de travaux pratiques qui s'organiseraient autour d'une découverte du matériel : par exemple, toutes les capacités mises en œuvre autour d'un appareil de mesure ne sauraient être l'objectif unique d'une séance, mais doivent au contraire faire l'objet d'un apprentissage progressif contextualisé où chaque élément apparaît naturellement à l'occasion de l'étude d'un problème concret.

Les différentes capacités à acquérir sont, pour plus de clarté, regroupées en quatre domaines en chimie, les deux premiers étant davantage transversaux :

- 2.1. Prévention du risque au laboratoire de chimie
- 2.2. Mesures de grandeurs physiques
- 2.3. Synthèses chimiques
- 2.4. Analyses qualitatives et quantitatives

Cette structuration ne constitue pas une incitation à limiter une activité expérimentale à un seul domaine. En effet, lors de la mise en œuvre d'une synthèse au laboratoire, il peut être utile de procéder à une analyse du produit formé ou à une mesure de grandeur physique caractéristique et, bien entendu, il est indispensable de prendre en compte les consignes de sécurité.

Par ailleurs, il convient de développer les compétences de la démarche scientifique et de favoriser l'autonomie et la prise d'initiative des étudiant·es lors des activités expérimentales.

Le matériel nécessaire à l'acquisition de l'ensemble des capacités ci-dessous figure en **Annexe 1** du programme.

2.1. Prévention du risque au laboratoire de chimie

Les étudiant·es doivent prendre conscience du risque lié à la manipulation, au rejet et au stockage des espèces chimiques. L'apprentissage et le respect des règles de sécurité leur permettent de prévenir et de minimiser ce risque. Futur·es ingénieur·es, chercheur·es, enseignant·es, il·elle·s doivent être sensibilisé·es au respect de la législation et à l'impact de leur activité sur l'environnement.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Prévention du risque chimique</p> <p>Règles de sécurité au laboratoire. Classes et catégories de danger. Pictogrammes de sécurité pour les produits chimiques. Mentions de danger (H), conseils de prudence (P). Fiches de sécurité.</p>	<p>Adopter une attitude responsable et adaptée au travail en laboratoire. Relever les indications sur le risque associé au prélèvement, au mélange et au stockage des produits chimiques. Développer une attitude autonome dans la prévention des risques.</p>
<p>Prévention de l'impact environnemental</p> <p>Traitement et rejet des espèces chimiques.</p>	<p>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.</p>

2.2. Mesures de grandeurs physiques

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Mesures de :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Volume - Masse - pH - Conductance et conductivité - Tension - Température - Pouvoir rotatoire - Indice de réfraction - Absorbance et transmittance 	<p>Sélectionner et utiliser le matériel adapté à la précision requise. Distinguer les instruments de verrerie <i>In</i> et <i>Ex</i>.</p> <p>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.</p> <p>Utiliser les méthodes et le matériel adéquats pour transférer l'intégralité du solide ou du liquide pesé.</p> <p>Utiliser les appareils de mesure (balance, pH-mètre, conductimètre, voltmètre, thermomètre, réfractomètre, spectrophotomètre, polarimètre) en s'appuyant sur une notice.</p> <p>Étalonner une chaîne de mesure.</p>

2.3. Synthèses chimiques

Au cours de la première année, l'étudiant·e acquiert la maîtrise de différentes techniques mises en œuvre dans les synthèses et les fondements théoriques de ces techniques, en lien avec les propriétés physico-chimiques concernées. Progressivement, il·elle est invité·e à proposer des stratégies de transformation des réactifs, de séparation et de purification des produits synthétisés.

Les différentes techniques utilisées permettent de réaliser les opérations de :

- chauffage et refroidissement ;
- séparation et purification : extraction liquide-liquide ou liquide-solide, filtrations, séchage d'un liquide ou d'un solide, séparation avec usage de l'évaporateur rotatif, recristallisation.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Transformation chimique</p> <p>Transformations à chaud, à froid, à température ambiante.</p> <p>Contrôle et régulation de la température du milieu réactionnel.</p>	<p>Choisir la verrerie adaptée à la transformation réalisée et aux conditions opératoires mises en œuvre.</p> <p>Réaliser le ou les montages appropriés et en expliquer le principe et l'intérêt.</p> <p>Choisir ou justifier l'ordre d'introduction des réactifs.</p> <p>Réaliser et réguler une addition au goutte à goutte.</p> <p>Utiliser le moyen de chauffage ou de refroidissement adéquat.</p> <p>Suivre et contrôler l'évolution de la température dans le réacteur.</p> <p>Choisir un moyen approprié pour réguler une éventuelle ébullition.</p> <p>Utiliser un réfrigérant, contrôler et réguler le reflux.</p>
<p>Suivi de l'évolution de la transformation.</p>	<p>Mettre en œuvre des méthodes permettant de suivre qualitativement ou quantitativement l'avancement de la transformation.</p>
<p>Séparation et purification</p>	<p>Choisir ou justifier un protocole de séparation ou de purification d'un produit, sur la base de données fournies ou issues d'observations et/ou de mesures.</p>
<p>Séparation de deux liquides non miscibles.</p>	<p>Réaliser une extraction liquide-liquide.</p> <p>Identifier la nature des phases dans une ampoule à décanter.</p> <p>Distinguer extraction et lavage d'une phase.</p>
<p>Séparation de deux espèces dissoutes dans une phase liquide.</p>	<p>Élaborer et mettre en œuvre un protocole de séparation de deux espèces dissoutes dans une phase liquide.</p>
<p>Séparation d'un soluté du solvant.</p> <p>Séparation d'un liquide et d'un solide.</p>	<p>Expliquer l'intérêt de l'évaporateur rotatif.</p> <p>Réaliser et mettre en œuvre une filtration simple, une filtration sous pression réduite.</p> <p>Choisir et justifier la méthode de filtration adaptée au système étudié.</p>
<p>Lavage d'un solide.</p>	<p>Réaliser et justifier les différentes étapes du lavage d'un solide : ajout du solvant de lavage, trituration, essorage.</p>

Recristallisation d'un solide.	Expliquer et mettre en œuvre la technique de recristallisation. Justifier à l'aide de données pertinentes et/ou par l'observation le choix d'un solvant de recristallisation et la quantité mise en œuvre.
Séchage d'un liquide.	Utiliser un desséchant solide et estimer correctement, par l'observation, la quantité à utiliser.

2.4. Analyses qualitatives et quantitatives

Au cours de la première année, l'étudiant·e acquiert la maîtrise de différentes techniques expérimentales mises en œuvre lors des analyses qualitatives et quantitatives pour caractériser une espèce chimique, en contrôler la pureté ou la doser. L'étudiant·e sait distinguer les méthodes d'analyse destructives et non destructives et développe progressivement la capacité à proposer une stratégie de mesures de concentrations ou de quantités de matière, une méthode de caractérisation d'une espèce chimique, tenant compte des propriétés physico-chimiques du système étudié.

Les techniques utilisées lors des analyses qualitatives et quantitatives sont les suivantes : pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie à intensité nulle, spectrophotométrie UV-visible, polarimétrie, réfractométrie, chromatographie sur couche mince.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Caractérisation d'une espèce chimique et contrôle de sa pureté	Proposer ou mettre en œuvre, à partir d'informations fournies, des tests qualitatifs préalables à l'élaboration d'un protocole.
Chromatographie sur couche mince.	Mettre en œuvre une chromatographie sur couche mince pour la caractérisation d'un produit et le suivi d'une transformation. Justifier le choix de la méthode de révélation utilisée. Interpréter l'ordre d'éluion des différentes espèces en relation avec leurs propriétés physico-chimiques et les caractéristiques de la phase stationnaire et de l'éluant.
Détermination expérimentale de grandeurs physiques ou spectroscopiques caractéristiques de l'espèce chimique (les principes théoriques de la RMN sont hors programme).	Extraire d'une banque de données des informations sur les propriétés physiques des produits. Mesurer une température de fusion. Mesurer un indice de réfraction. Mesurer un pouvoir rotatoire. Mesurer une absorbance. Déterminer un coefficient d'absorption molaire en spectroscopie UV-visible. Comparer les données tabulées aux valeurs mesurées et interpréter d'éventuels écarts. Comparer les caractéristiques d'un produit synthétisé avec celles du produit commercial. À partir d'une mesure appropriée, déterminer le rendement d'une synthèse, d'une méthode de séparation.

Dosages par étalonnage	Déterminer une concentration en exploitant la mesure de grandeurs physiques caractéristiques de l'espèce ou en construisant et en utilisant une courbe d'étalonnage. Déterminer une concentration ou une quantité de matière par spectrophotométrie UV-visible.
Dosages par titrage Titrages directs, indirects. Équivalence. Titrages simples, successifs, simultanés. Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie à intensité nulle, indicateurs de fin de titrage.	Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur ou d'aspect observé). Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher. Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect. Choisir et utiliser un indicateur de fin de titrage.
Méthodes d'exploitation des courbes expérimentales.	Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la quantité de matière, masse ou concentration de l'espèce titrée. Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre. Utiliser un logiciel de simulation pour tracer des courbes de distribution et confronter la courbe de titrage simulée à la courbe expérimentale. Justifier la nécessité d'effectuer un titrage indirect. Distinguer équivalence et repérage de fin de titrage.
Suivi cinétique de transformations chimiques Suivi de l'évolution temporelle d'une grandeur physique. Limitation de l'évolution temporelle (trempe) d'un système par dilution, transformation chimique ou refroidissement. Régulation de la température.	Choisir une méthode de suivi prenant en compte la facilité de mise en œuvre, les propriétés des espèces étudiées, la durée de la transformation estimée ou fournie. Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction. Proposer et mettre en œuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse. Déterminer la valeur d'une énergie d'activation.

Contenus thématiques

L'organisation des deux semestres est la suivante :

Premier semestre PCSI

1. Transformations de la matière
 - 1.1. Description et évolution d'un système vers un état final lors d'une transformation chimique
 - 1.2. Évolution temporelle d'un système, siège d'une transformation chimique
2. Relations entre structure des entités chimiques, propriétés physiques et réactivité
 - 2.1. Structure des entités chimiques

- 2.2. Relations entre structure des entités chimiques et propriétés physiques macroscopiques
- 2.3. Réactivité des espèces organiques et premières applications en synthèse

Deuxième semestre PCSI option PC

3. Transformations de la matière : évolution d'un système et mécanisme réactionnel
4. Structures microscopiques et propriétés physiques des solides
5. Transformations chimiques en solution aqueuse
 - 5.1. Réactions acide-base et de précipitation
 - 5.2. Réactions d'oxydo-réduction
6. Réactivités, transformations en chimie organique et stratégie de synthèse
 - 6.1. Techniques spectroscopiques de caractérisation
 - 6.2. Réactions d'oxydo-réduction en chimie organique
 - 6.3. Activation de groupes caractéristiques
 - 6.4. Protection de groupes caractéristiques et stratégie de synthèse

Deuxième semestre PCSI option PSI

3. Structures microscopiques et propriétés physiques des solides
4. Transformations chimiques en solution aqueuse
 - 4.1. Réactions acide-base et de précipitation
 - 4.2. Réactions d'oxydo-réduction

Premier Semestre PCSI

1. Transformations de la matière

L'objectif de cette partie est d'amener les étudiant·es à mobiliser de manière autonome les notions et modèles pour décrire, au niveau macroscopique, un système physico-chimique et son évolution. 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.

À travers les contenus et les capacités exigibles, sont développées des compétences qui pourront être, par la suite, valorisées, consolidées ou réinvesties, parmi lesquelles :

- décrire un système physico-chimique avec méthode et en utilisant un vocabulaire scientifique précis ;
- 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 ;
- proposer des approximations simplifiant l'exploitation quantitative de données expérimentales et en vérifier la pertinence ;
- 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.

1.1. Description et évolution d'un système vers un état final lors d'une transformation chimique

Les concepts développés dans cette partie permettent d'envisager l'optimisation des synthèses ou des analyses, tout à la fois pour obtenir davantage de produit désiré, réduire des produits secondaires non désirés ou favoriser une réaction support d'une analyse.

L'étude quantitative de l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique, est réalisée dans un premier temps 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.

L'utilisation d'un langage de programmation permet d'effectuer, dans un deuxième temps, des études quantitatives pour déterminer l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique modélisée par deux réactions et de commencer à aborder les compétitions thermodynamiques.

Les compétences relatives à cette partie du programme sont ensuite mobilisées régulièrement au cours de l'année, plus particulièrement au second semestre lors des transformations en solution aqueuse, et en seconde année, notamment dans le cadre de la thermodynamique chimique.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Système physico-chimique Espèces physico-chimiques.</p>	<p>Recenser les espèces physico-chimiques présentes dans un système.</p>
<p>Corps purs et mélanges : concentration en quantité de matière, fraction molaire, pression partielle. Variables intensives et extensives. Composition d'un système physico-chimique.</p>	<p>Décrire la composition d'un système à l'aide des grandeurs physiques pertinentes. Reconnaître le caractère extensif ou intensif d'une variable.</p>
<p>Transformation chimique d'un système Modélisation d'une transformation par une ou plusieurs réactions chimiques. Équation de réaction ; constante thermodynamique d'équilibre.</p>	<p>Écrire l'équation de la réaction (ou des réactions) qui modélise(nt) une transformation chimique donnée.</p> <p>Déterminer une constante thermodynamique d'équilibre et tester l'influence de différents paramètres sur l'état d'équilibre d'un système.</p>
<p>Évolution d'un système lors d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique : avancement, activité, quotient de réaction, critère d'évolution.</p>	<p>Décrire qualitativement et quantitativement un système chimique dans l'état initial ou dans un état d'avancement quelconque. Exprimer 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. Exprimer le quotient de réaction. Prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système chimique.</p>
<p>Composition chimique du système dans l'état final : état d'équilibre chimique, transformation totale.</p>	<p>Identifier un état d'équilibre chimique. Déterminer la composition chimique du 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.</p> <p>Capacité numérique : déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, l'état final d'un système, siège d'une transformation, modélisée par une ou deux réactions à partir des conditions initiales et valeur(s) de la(es) constante(s) thermodynamique(s) d'équilibre.</p>
<p>Optimisation d'un procédé chimique : - par modification de la valeur de K° ; - par modification de la valeur du quotient de réaction.</p>	<p>Identifier les paramètres d'influence d'un état d'équilibre et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.</p>

1.2. Évolution temporelle d'un système, siège d'une transformation chimique

L'étude de l'évolution temporelle d'un système chimique permet, dans un premier temps, 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.

La modélisation microscopique par le biais des mécanismes réactionnels est présentée lors des premières synthèses en chimie organique (paragraphe 2.3). Elle est approfondie ultérieurement avec une approche plus exhaustive des mécanismes et leur validation par confrontation des lois de vitesse issues du modèle et des résultats expérimentaux (en partie 3).

Notions et contenus	Capacités exigibles
Cinétique en réacteur fermé de composition uniforme Vitesses volumiques de consommation d'un réactif et de formation d'un produit. Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique (supposée sans accumulation d'intermédiaires).	Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse volumique de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.
Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-vie d'un réactif, temps de demi-réaction.	Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique. Exprimer, pour une transformation modélisée par une seule réaction chimique, la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante de vitesse à une température donnée. Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique. Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction. Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques. Capacité 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.

Loi empirique d'Arrhenius ; énergie d'activation.	Déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique. Déterminer la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction chimique à partir de valeurs de la constante cinétique à différentes températures.
Facteurs concentration et température en stratégie de synthèse et d'analyse : dilution, chauffage, reflux, trempe.	Reconnaître, dans un protocole, des opérations visant à augmenter ou à diminuer une vitesse de réaction.

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

Décrivant la matière au niveau macroscopique par des espèces chimiques aux propriétés physiques et chimiques caractéristiques, les chimistes la modélisent au niveau microscopique par des entités chimiques dont les structures électroniques et géométriques permettent d'interpréter et de prévoir certaines de ces propriétés.

À travers les contenus et les capacités exigibles, sont développées des compétences qui pourront être, par la suite, valorisées, consolidées ou réinvesties, parmi lesquelles :

- 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 schématiques d'une entité chimique ;
- pratiquer un raisonnement qualitatif argumenté pour expliquer le choix d'un mécanisme réactionnel en synthèse organique.

2.1. Structure des entités chimiques

L'étude de la constitution de la matière s'appuie sur le tableau périodique des éléments, outil essentiel des chimistes, 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.

En première année, on se limite au modèle de Lewis de la liaison covalente localisée et délocalisée pour rendre compte des structures et propriétés des entités chimiques ; le modèle quantique de la liaison avec les orbitales atomiques et moléculaires est abordé uniquement en seconde année.

Le modèle de Lewis permet, pour les entités chimiques organiques, d'introduire les notions d'isomérisation de configuration et de conformation. Les ordres de grandeur des énergies de liaison et de la barrière conformationnelle permettent de sensibiliser à la solidité et à la flexibilité des édifices moléculaires.

Sans donner lieu à une étude systématique, la nomenclature IUPAC s'enrichit au fur et à mesure des besoins pour représenter une entité chimique organique à partir de son nom, en tenant compte de la donnée d'éventuelles informations stéréochimiques et en utilisant un type de représentation donné.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Modèle de Lewis de la liaison covalente Liaison covalente localisée ; longueur et énergie de la liaison covalente. Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion monoatomique ou polyatomique (étude limitée aux éléments des blocs s et p).</p>	<p>Citer l'ordre de grandeur de longueurs et d'énergies de liaison covalente. Déterminer, pour les éléments des blocs s et p, le nombre d'électrons de valence d'un atome à partir de la position de l'élément dans le tableau périodique. Citer les éléments des périodes 1 à 3 du tableau périodique (nom, symbole, numéro atomique). Établir un ou des schémas de Lewis pertinent(s) pour une molécule ou un ion.</p>
<p>Liaison covalente délocalisée : mésomérie.</p>	<p>Identifier et représenter les enchaînements donnant lieu à une délocalisation électronique. Mettre en évidence une éventuelle délocalisation électronique à partir de données expérimentales.</p>
<p>Géométrie et polarité des entités chimiques Structure géométrique d'une molécule ou d'un ion polyatomique. Modèle VSEPR. Représentation de Cram.</p>	<p>Associer qualitativement la géométrie d'une entité à la minimisation de son énergie. Prévoir et interpréter les structures de type AX_n avec $n \leq 4$ et AX_pE_q, avec $p+q = 3$ ou 4.</p>
<p>Électronégativité : liaison polarisée, moment dipolaire, molécule polaire.</p>	<p>Comparer les électronégativités de deux atomes à partir de données ou de leurs positions dans le tableau périodique. Prévoir la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des deux atomes mis en jeu. Relier l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique d'une molécule. Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule.</p>
<p>Structure des entités chimiques organiques Isomérie de constitution. Stéréoisomérie de conformation en série aliphatique non cyclique ; ordre de grandeur de la barrière conformationnelle. Représentation de Newman. Représentation topologique.</p>	<p>Comparer la stabilité de plusieurs conformations. Interpréter la stabilité d'un conformère donné.</p>
<p>Stéréoisomérie de configuration : chiralité, énantiomérie, diastéréoisomérie descripteurs stéréochimiques R, S, Z, E.</p>	<p>Attribuer les descripteurs stéréochimiques aux centres stéréogènes. Déterminer la relation d'isomérie entre deux isomères. 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.</p>

Activité optique, pouvoir rotatoire, loi de Biot.	Relier la valeur du pouvoir rotatoire à la composition d'un mélange de stéréoisomères. Déterminer la composition d'un système chimique ou suivre une transformation chimique en utilisant l'activité optique.
Séparation de diastérisomères et d'énantiomères.	Citer des analogies et différences de propriétés entre des diastérisomères et des énantiomères. Reconnaitre des protocoles de séparation de stéréoisomères.

2.2. Relations entre structure des entités et propriétés physiques macroscopiques

L'étude des interactions entre entités a pour objectif d'interpréter, de prévoir ou de comparer certaines propriétés physiques : température de changement d'état, miscibilité, solubilité, formation de micelles, d'émulsions.

De nombreuses illustrations et applications dans la vie courante ou au niveau du laboratoire (choix de solvant pour les synthèses ou les extractions) ou dans le domaine du vivant (double couche et solubilisation des médicaments) peuvent être proposées.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Interactions entre entités Interactions de van der Waals, polarisabilité. Liaison hydrogène (interaction par pont hydrogène). Ordres de grandeur énergétiques des interactions entre entités.	Lier la polarisabilité d'un atome à sa position dans le tableau périodique. Lier qualitativement la valeur des énergies d'interactions intermoléculaires à la polarité et la polarisabilité des molécules.
Changements d'état Température de changement d'état de corps purs moléculaires.	Prévoir ou interpréter les températures de changement d'état de corps purs moléculaires par l'existence d'interactions de van der Waals ou de liaisons hydrogène.
Solubilité, miscibilité Grandeurs caractéristiques et propriétés de solvants moléculaires : moment dipolaire, permittivité relative, caractère protogène. Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.	Associer une propriété d'un solvant moléculaire à une ou des grandeurs caractéristiques. Interpréter la miscibilité totale, partielle ou nulle de deux solvants. Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.
Séparation d'espèces d'un mélange : extraction par solvant, dissolution, précipitation, lavage. Constante de partage, log P.	Déterminer une constante de partage. Réaliser une extraction, un lavage et les interpréter en termes de solubilité, miscibilité, constante de partage, ou log P.
Amphiphilie Espèces chimiques amphiphiles, micelles, structure schématique des membranes cellulaires.	Prévoir le caractère amphiphile d'une entité à partir de sa structure. Interpréter la structure d'une association d'entités amphiphiles (micelle, bicouche, membrane cellulaire). Comparer et interpréter, en lien avec la structure des entités, les propriétés physiques d'espèces chimiques amphiphiles (concentration micellaire critique, solubilité).

Émulsions.	Décrire la structure d'une émulsion en distinguant phase dispersée et phase continue. Interpréter les propriétés détergentes ou émulsifiantes des espèces chimiques amphiphiles.
------------	---

2.3. 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.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Réactivité des espèces organiques et écriture des mécanismes réactionnels Conséquences de la structure sur la réactivité : nucléophile, électrophile.	Identifier les sites électrophiles et/ou nucléophiles d'une entité chimique.
Modélisation microscopique d'une transformation : mécanisme réactionnel, acte élémentaire, molécularité, complexe activé, intermédiaire réactionnel.	Distinguer l'équation chimique symbolisant une réaction chimique de l'équation traduisant un acte élémentaire. Distinguer un intermédiaire réactionnel d'un complexe activé. Tracer et commenter un profil énergétique correspondant à un acte élémentaire ou à plusieurs actes élémentaires successifs. Donner la loi de vitesse d'une réaction se déroulant en un seul acte élémentaire.
Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques.	Interpréter 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.
Formalisme des flèches courbes.	Utiliser le formalisme des flèches courbes pour rendre compte d'un acte élémentaire et le relier aux caractères nucléophile et électrophile des entités.
Synthèse organique en laboratoire Déroulement expérimental d'une synthèse organique : étapes de transformation, de séparation, de purification et de caractérisation. Détermination du rendement.	Mettre en œuvre un protocole expérimental sur un exemple simple et représentatif d'une synthèse organique en laboratoire. Justifier et réaliser les différentes étapes de cette synthèse.

<p>Modifications de groupe caractéristique : exemple des halogénoalcanes</p> <p>Substitution nucléophile aliphatique : mécanismes limites S_N2 et S_N1 ; propriétés cinétiques et stéréochimiques.</p>	<p>Justifier le choix d'un mécanisme limite S_N2 ou S_N1 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. Prévoir ou analyser la stéréosélectivité ou la stéréospécificité éventuelle d'une substitution nucléophile. Interpréter des différences de réactivité en termes de polarisabilité. Utiliser le postulat de Hammond pour interpréter l'influence de la stabilité du carbocation sur la vitesse d'une S_N1.</p>
<p>β-élimination ; mécanisme limite E2, propriétés stéréochimiques, régiosélectivité.</p>	<p>Prévoir ou analyser la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la stéréospécificité éventuelle d'une β-élimination sur un halogénoalcane acyclique. Interpréter la formation de produits indésirables par la compétition entre les réactions de substitution et d'élimination.</p>
<p>Construction du squelette carboné : synthèse et utilisation d'organomagnésiens mixtes</p> <p>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.</p> <p>Addition nucléophile, sur l'exemple des réactions entre un organomagnésien mixte et un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone : mécanisme.</p>	<p>Déterminer le produit formé lors de la réaction d'un organomagnésien mixte sur un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone et inversement, prévoir les réactifs utilisés lors de la synthèse magnésienne d'un alcool ou d'un acide carboxylique.</p> <p>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.</p>

Second Semestre PCSI Option PC

3. Transformations de la matière : évolution d'un système et mécanisme réactionnel

La modélisation, au niveau microscopique, des transformations chimiques développe plus avant les mécanismes réactionnels et notamment les aspects cinétiques microscopiques et macroscopiques en introduisant les notions d'étape cinétiquement déterminante et d'approximation des états quasi-stationnaires pour des intermédiaires réactionnels. Des approches numériques sont privilégiées par rapport aux calculs analytiques pour illustrer ces notions, ainsi que celles de contrôles cinétique et thermodynamique.

Introduit expérimentalement, l'effet catalytique est modélisé, au niveau microscopique, par un nouveau mécanisme réactionnel concurrent présentant des étapes souvent plus nombreuses et plus rapides. L'étude de la catalyse enzymatique est illustrée par des exemples dans le domaine du vivant et du biomimétisme et permet de réinvestir les structures et interactions entre entités.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Modélisation microscopique d'une transformation chimique</p> <p>Modélisation d'une transformation par deux actes élémentaires opposés, état d'équilibre d'un système.</p> <p>Modélisation d'une transformation par un mécanisme constitué par plusieurs actes élémentaires successifs ; étape cinétiquement déterminante, approximation de l'état quasi-stationnaire, équilibre rapidement établi, loi de vitesse associée.</p>	<p>Relier la constante thermodynamique d'équilibre aux constantes de vitesse dans le cas d'une transformation modélisée par deux actes élémentaires opposés.</p> <p>Capacité numérique : établir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement afin de visualiser l'évolution temporelle des concentrations et de leurs dérivées dans le cas d'un mécanisme à deux actes élémentaires successifs. Mettre en évidence l'étape cinétiquement déterminante ou l'approximation de l'état quasi-stationnaire d'un intermédiaire réactionnel.</p> <p>Reconnaître, à partir d'informations fournies, l'étape cinétiquement déterminante d'un mécanisme ou les conditions d'utilisation de l'approximation de l'état quasi-stationnaire d'un intermédiaire réactionnel. Établir la loi de vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme réactionnel simple et d'informations fournies.</p>
<p>Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique.</p>	<p>Reconnaître les paramètres qui favorisent la formation d'un produit dans le cas de deux réactions compétitives.</p> <p>Capacité numérique : établir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement, avec un langage de programmation, afin de visualiser l'évolution des concentrations au cours du temps pour mettre en évidence les situations de contrôle cinétique ou thermodynamique.</p>
<p>Catalyse</p> <p>Catalyse d'une transformation, intervention du catalyseur dans le mécanisme réactionnel, sélectivité.</p>	<p>Reconnaître un effet catalytique dans un mécanisme réactionnel ou sur un profil énergétique. Reconnaître un effet de sélectivité par action d'un</p>

	catalyseur.
Catalyse enzymatique, site actif d'une enzyme, complexe enzyme-substrat.	Établir la loi de vitesse de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit à partir d'un mécanisme de catalyse enzymatique fourni. Identifier, à partir d'informations structurales, les interactions mises en jeu entre le site actif d'une enzyme et son substrat et interpréter le rôle catalytique de l'enzyme.

4. Structures microscopiques et propriétés physiques des solides

Les modèles de description microscopique des solides sont présentés à partir de l'observation de différents solides cristallisés que le professeur est libre de choisir et de la prise en compte des propriétés macroscopiques de ces solides. L'introduction du modèle du cristal parfait se fait sur l'exemple de la maille cubique à faces centrées (CFC), seule maille dont la connaissance est exigible ; l'ensemble des notions associées à cette première étude est réinvesti pour étudier d'autres structures cristallines dont la constitution est alors fournie.

L'objectif principal de l'étude des cristaux métalliques, covalents et ioniques est d'aborder une nouvelle fois la notion de modèle : les allers-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.). Ce chapitre 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.

À travers les contenus et les capacités exigibles, sont développées des compétences qui pourront être, par la suite, valorisées, consolidées ou réinvesties, parmi lesquelles :

- relier la position d'un élément dans le tableau périodique et la nature des interactions entre les entités correspondantes dans un solide ;
- effectuer des liens entre différents champs de connaissance ;
- appréhender la notion de limite d'un modèle.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Modèle du cristal parfait Solides amorphes, cristallins, semi-cristallins, polycristallins ; variétés allotropiques.</p> <p>Description du modèle du cristal parfait ; population, coordinence, compacité, masse volumique.</p>	<p>Illustrer l'influence des conditions expérimentales sur la formation de solides et de solides cristallins.</p> <p>Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques. Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie. Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie.</p>
<p>Rayons métallique, covalent, de van der Waals ou ionique et évolution dans le tableau périodique.</p>	<p>Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée. Citer l'ordre de grandeur de ces rayons.</p>

<p>Modèles d'empilement compact de sphères identiques.</p> <p>Maille conventionnelle CFC et ses sites interstitiels.</p>	<p>Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques.</p> <p>Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement.</p> <p>Localiser et dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.</p>
<p>Limites du modèle du cristal parfait.</p>	<p>Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.</p>
<p>Métaux et alliages</p> <p>Cohésion et propriétés physiques des métaux.</p>	<p>Positionner dans le tableau périodique et reconnaître métaux et non métaux.</p> <p>Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.</p>
<p>Alliages de substitution et d'insertion.</p>	<p>Citer des exemples d'alliage et leur intérêt par rapport à des métaux purs.</p> <p>Prévoir la possibilité de réaliser des alliages de substitution ou d'insertion selon les caractéristiques des atomes mis en jeu.</p>
<p>Solides covalents et moléculaires</p> <p>Cohésion et propriétés physiques des solides covalents et moléculaires.</p>	<p>Identifier les liaisons covalentes, les interactions de van der Waals et les liaisons hydrogène dans un cristal de structure donnée.</p> <p>Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.</p> <p>Comparer les propriétés macroscopiques du diamant et du graphite et interpréter les différences en relation avec les structures microscopiques (structures cristallines fournies).</p>
<p>Solides ioniques</p> <p>Cohésion et propriétés physiques des solides ioniques.</p> <p>Rayon ionique.</p>	<p>Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle du solide ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.</p> <p>Comparer le rayon d'un atome et ceux de ses ions.</p> <p>Associer la tangence anion-cation et la non tangence anion-anion, dans une structure cubique de type AB fournie, à la valeur du paramètre de maille.</p>

5. Transformations chimiques en solution aqueuse

Les transformations chimiques en solution aqueuse jouent un rôle essentiel en chimie, en biochimie, dans le domaine du vivant et dans les procédés industriels. Un nombre considérable de développements technologiques et d'analyses environnementales (traitement des eaux, méthodes d'analyse, extraction d'ions métalliques des minerais, générateurs électrochimiques, lutte contre la corrosion, etc.) repose sur des transformations modélisées par des réactions acide-base, de solubilisation-précipitation et d'oxydo-réduction en solution aqueuse dont la maîtrise est importante pour prévoir, interpréter et optimiser les

phénomènes mis en jeu.

L'objectif de cette partie est donc 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.

Les choix pédagogiques relatifs au contenu des séances de travail expérimental permettront de contextualiser ces enseignements. Les dosages par titrage sont étudiés exclusivement en travaux pratiques. L'analyse des conditions choisies ou la réflexion conduisant à une proposition de protocole expérimental pour atteindre un objectif donné constituent des mises en situation des enseignements évoqués précédemment. Ces séances de travail expérimental constituent une nouvelle occasion d'aborder qualité et précision de la mesure.

À travers les contenus et les capacités exigibles, sont développées des compétences qui pourront être par la suite valorisées, consolidées ou réinvesties, parmi lesquelles :

- modéliser ou simplifier un problème complexe ;
- utiliser différents outils graphiques, numériques, analytiques ;
- repérer les informations ou paramètres importants pour la résolution d'un problème.

5.1. Réactions acide-base et de précipitation

Ces différentes transformations en solution aqueuse sont abordées en montrant qu'elles constituent des illustrations de l'évolution des systèmes chimiques introduites au premier semestre, les étudiant-es étant amené-es 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.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Réactions acide-base</p> <ul style="list-style-type: none"> - constante d'acidité K_a ; constante d'acidité des deux couples de l'eau à 298 K. - diagramme de prédominance, de distribution ; - exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et caractère – faible ou fort – des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, du dioxyde de carbone aqueux, de la soude, la potasse, l'ion hydrogénocarbonate, l'ion carbonate, l'ammoniac ; - solutions tampons. <p>Réactions de dissolution ou de précipitation</p> <ul style="list-style-type: none"> - réaction de dissolution, constante de solubilité K_s ; - solubilité et condition de précipitation ; - domaine d'existence ; - facteurs influençant la solubilité. 	<p>Reconnaître une réaction acide-base à partir de son équation.</p> <p>Écrire l'équation de la réaction modélisant une transformation en solution aqueuse en tenant compte des caractéristiques du milieu réactionnel (nature des espèces chimiques en présence, pH) et des observations expérimentales.</p> <p>Utiliser des tables pour extraire les données thermodynamiques pertinentes pour étudier un système en solution aqueuse.</p> <p>Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues.</p> <p>Déterminer la composition chimique du 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.</p> <p>Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution.</p> <p>Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.</p> <p>Retrouver les valeurs de constantes</p>

	<p>thermodynamiques d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement). Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité d'un solide en fonction d'une variable.</p> <p>Capacité numérique : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un ou plusieurs couple(s) acide-base, ou d'espèces impliquées dans une réaction de précipitation.</p> <p>Mettre en œuvre une réaction acide-base et une réaction de précipitation pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse.</p> <p>Illustrer un procédé de retraitement ou de recyclage ou de séparation en solution aqueuse.</p>
--	--

5.2. Réactions d'oxydo-réduction

L'analyse de transformations mettant en jeu des oxydants et réducteurs usuels et des piles permettent 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 acido-basiques et de précipitation en solution aqueuse sont réinvestis.

Enfin, les diagrammes potentiel-pH sont présentés puis 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 au premier semestre.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Oxydants et réducteurs, réactions d'oxydo-réduction Nombre d'oxydation. Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du dichlore, du peroxyde d'hydrogène, du dioxygène, du dihydrogène, des métaux.</p>	<p>Lier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant. Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique. Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.</p>
<p>Pile, tension à vide, potentiel d'électrode, potentiel standard, formule de Nernst, électrodes de référence.</p>	<p>Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode. Déterminer la capacité électrique d'une pile.</p> <p>Réaliser une pile et étudier son fonctionnement.</p>
<p>Diagrammes de prédominance ou d'existence. Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction. Dismutation et médiamutation.</p>	<p>Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires. Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.</p>

	Mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.
Diagramme potentiel-pH Principe de construction, lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH. Diagramme potentiel-pH de l'eau.	Associer les différents domaines d'un diagramme potentiel-pH fourni à des espèces chimiques données. Déterminer, par le calcul, la valeur de la pente d'une frontière d'un diagramme potentiel-pH. Justifier la position d'une frontière verticale dans un diagramme potentiel-pH. Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes potentiel-pH. Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir une éventuelle dismutation ou médiadmutation en fonction du pH du milieu. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques. Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel-pH.

6. Réactivité, transformations en chimie organique et stratégie de synthèse

Les objectifs de cette deuxième partie de programme en chimie organique sont doubles :

- d'une part, réinvestir ou compléter les connaissances et compétences autour des interconversions entre groupes caractéristiques, notamment par des réactions d'oxydo-réduction et de modifications de chaînes ;
- d'autre part, enrichir les apports concernant la synthèse d'espèces chimiques organiques en introduisant les notions de protection de groupes caractéristiques et d'activation *in situ* (protonation) ou par synthèse préalable d'une espèce plus réactive.

L'ensemble permet d'amener les étudiant-es à pouvoir conduire une véritable réflexion sur la stratégie de synthèse à travers l'analyse de la réactivité comparée des espèces chimiques et à interpréter la nature et l'ordre des étapes mises en œuvre dans le cas d'une synthèse multi-étapes. Pour ce qui concerne l'élaboration d'une synthèse multi-étapes par les étudiant-es eux-mêmes, elle peut se faire en autonomie à l'aide d'une banque de réactions (réactiothèque) fournie ou à l'aide des réactions qui figurent explicitement au programme. Les équations des réactions indiquées dans la colonne de gauche (substitutions nucléophiles, β -éliminations, additions nucléophiles) doivent être connues et seuls les mécanismes explicitement inscrits sont exigibles et doivent pouvoir être écrits sans information supplémentaire.

Si la construction du programme privilégie ici une approche liée à stratégie de synthèse, elle n'entrave évidemment pas la liberté pédagogique des enseignant-es dans le choix de leur présentation et de leur progression.

À travers les contenus et les capacités exigibles sont développées des compétences qui pourront être par la suite valorisées, consolidées ou réinvesties, parmi lesquelles :

- analyser des problèmes de complexité croissante ;
- identifier dans une situation complexe la partie utile au raisonnement ;
- proposer une stratégie d'adaptation ou de contournement pour résoudre un problème.

6.1. Techniques spectroscopiques de caractérisation

La spectroscopie d'absorption UV-visible a déjà été mise en œuvre au cours du premier semestre pour suivre l'évolution d'un système chimique. Elle est enrichie par la spectroscopie IR utilisée pour identifier des liaisons ou groupes caractéristiques présents dans une entité analysée. Les absorptions de ces différents rayonnements électromagnétiques sont associées à la nature des transitions entre niveaux d'énergie dans l'entité et aux caractéristiques des liaisons.

À propos de la spectroscopie de RMN du proton, aucun développement sur son principe n'est attendu, seule l'analyse des spectres de RMN ^1H est à effectuer pour confirmer la structure d'entités données ou pour identifier des produits de réactions.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Spectroscopies d'absorption UV-visible et infrarouge Nature des transitions associées aux spectroscopies UV-visible et infrarouge, domaine du spectre des ondes électromagnétiques correspondant. Transmittance, absorbance.	Relier la longueur d'onde du rayonnement absorbé à l'énergie de la transition associée. Relier la fréquence du rayonnement IR absorbé aux caractéristiques de la liaison dans le cadre du modèle classique de l'oscillateur harmonique. Identifier, à partir du spectre infrarouge et de tables de nombres d'onde de vibration, une liaison ou un groupe caractéristique dans une molécule organique.
Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton Notions de déplacement chimique, de constante de couplage, d'intégration. Couplages du premier ordre $A_m X_p$ et $A_m M_p X_q$.	Interpréter ou prévoir l'allure d'un massif à partir de l'étude des couplages. Confirmer la structure d'une entité à partir de données spectroscopiques infrarouge et/ou de résonance magnétique nucléaire du proton, les tables de nombres d'onde caractéristiques ou de déplacements chimiques étant fournies. Déterminer la structure d'une entité à partir de données spectroscopiques et du contexte de formation de l'espèce chimique dans une synthèse organique. Valider la sélectivité d'une transformation à partir de données spectroscopiques. Déterminer à partir des intégrations les proportions de deux constituants d'un mélange.

6.2. Réactions d'oxydo-réduction en chimie organique

En synthèse organique, aucun oxydant ou réducteur n'est à connaître mis à part le tétrahydroborate de sodium. Pour autant, il est attendu que les exemples étudiés portent sur des transformations réelles pour lesquelles seront fournies les conditions expérimentales associées, ce afin de développer une bonne culture chimique chez les étudiant-es.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Niveau d'oxydation des espèces organiques Les groupes caractéristiques et leur niveau d'oxydation.	Identifier, le cas échéant, une conversion d'espèce organique comme un processus d'oxydation ou de réduction et associer les demi-équations électroniques correspondantes.
Un exemple d'interconversion entre groupes caractéristiques : du groupe hydroxyalkyle au groupe carbonyle et	Déterminer le ou les produits d'oxydation d'un

<p>inversement Oxydation des alcools selon leur classe ; principe de l'oxydation contrôlée des alcools primaires.</p> <p>Réduction du groupe carbonyle des aldéhydes et cétones en alcools par action du tétrahydroborate de sodium : mécanisme réactionnel en modélisant l'ion tétrahydroborate comme un ion hydrure.</p>	<p>alcool selon sa classe. Identifier le produit d'oxydation d'un alcool primaire à l'aide de données expérimentales ou spectroscopiques.</p> <p>Analyser à l'aide de données expérimentales la chimiosélectivité de réducteurs dans le cadre d'une stratégie de synthèse.</p>
---	--

6.3. Activation de groupes caractéristiques

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Activation nucléophile des alcools et phénols Formation d'alcoolates par réaction acide-base ou d'oxydo-réduction.</p>	<p>Comparer la nucléophilie d'alcools de différentes classes à l'aide d'arguments stériques. Comparer la nucléophilie d'un alcool et de sa base conjuguée. Choisir une base pour déprotoner un alcool ou un phénol à partir d'une échelle de pK_a.</p>
<p>Synthèse d'éther-oxyde par la méthode de Williamson ; mécanisme réactionnel.</p>	<p>Proposer une voie de synthèse d'un éther-oxyde dissymétrique. Interpréter la formation de produits indésirables par la compétition entre les réactions de substitution et d'élimination.</p>
<p>Activation électrophile des alcools Activation des alcools <i>in situ</i> par protonation :</p> <ul style="list-style-type: none"> - déshydratation acido-catalysée d'un alcool tertiaire ; régiosélectivité et stéréosélectivité éventuelles, mécanisme limite E1 ; compétition substitution-élimination dans le cas des alcools secondaires et tertiaires ; - conversion d'un alcool en halogénoalcane par action d'une solution concentrée d'halogénure d'hydrogène, mécanismes limites. <p>Formation et réactivité d'esters sulfoniques :</p> <ul style="list-style-type: none"> - conversion d'un alcool en ester sulfonique ; - formation d'alcène par élimination sur un ester sulfonique, mécanisme ; - formation d'espèces chimiques par substitution nucléophile sur un ester sulfonique ; mécanisme. 	<p>Comparer les réactivités des liaisons carbone-hétéroatome dans le cas des halogénoalcane, des alcools, des esters sulfoniques et des ions alkyloxonium.</p> <p>Prévoir les produits pouvant se former lors de la déshydratation d'un alcool, indiquer le ou les produits majoritaires.</p> <p>Commenter dans une synthèse multi-étapes le choix d'une activation <i>in situ</i> par protonation ou par passage par un tosylate ou un mésylate d'alkyle.</p>
<p>Activation électrophile du groupe carbonyle Acétalisation des aldéhydes et des cétones : conditions expérimentales (APTS, appareil de Dean-Stark), mécanisme limite de l'acétalisation en milieu acide.</p>	<p>Expliquer qualitativement l'augmentation de l'électrophilie du groupe carbonyle par protonation.</p>
<p>Hémiacétalisation acido-catalysée du glucose, mécanisme limite.</p>	<p>Discuter la régiosélectivité de la réaction d'hémiacétalisation du glucose. Interpréter l'isomérisation du glucopyranose par le caractère renversable de l'hémiacétalisation.</p>

6.4. Protection de groupes caractéristiques et stratégie de synthèse

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Protection-déprotection Protection-déprotection du groupe carbonyle des aldéhydes et cétones par un diol ; conditions expérimentales, mécanisme de l'hydrolyse acide.</p> <p>Protection-déprotection du groupe hydroxyle : utilisation d'une banque de réactions fournie.</p>	<p>Justifier la nécessité de protéger un groupe caractéristique dans une synthèse multi-étapes. Identifier les étapes de protection et de déprotection d'un groupe carbonyle, d'un groupe hydroxyle ou d'un diol dans une synthèse multi-étapes.</p> <p>Proposer ou justifier, à partir d'une banque de réactions fournie, une méthode adaptée de protection du groupe hydroxyle. Analyser une synthèse multi-étapes en termes de stratégie de synthèse : ordre des étapes, protection de groupes caractéristiques.</p>
<p>Approche élémentaire de l'analyse rétrosynthétique Schéma rétrosynthétique.</p>	<p>Proposer, à partir d'un schéma rétrosynthétique simple donné, une voie de synthèse d'une espèce cible. Concevoir une stratégie de synthèse pour une molécule simple. Choisir une stratégie de synthèse minimisant les impacts environnementaux.</p>

Second Semestre PCSI Option PSI

3. Structures microscopiques et propriétés physiques des solides

Les modèles de description microscopique des solides sont présentés à partir de l'observation de différents solides cristallisés que le professeur est libre de choisir et de la prise en compte de propriétés macroscopiques de ces solides. L'introduction du modèle du cristal parfait se fait sur l'exemple de la maille cubique à faces centrées (CFC), seule maille dont la connaissance est exigible ; l'ensemble des notions associées à cette première étude est réinvesti pour étudier d'autres structures cristallines dont la constitution est alors fournie.

L'objectif principal de l'étude des cristaux métalliques, covalents et ioniques est d'aborder une nouvelle fois la notion de modèle : les allers-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.). Ce chapitre 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.

À travers les contenus et les capacités exigibles, sont développées des compétences qui pourront être, par la suite, valorisées, consolidées ou réinvesties, parmi lesquelles :

- relier la position d'un élément dans le tableau périodique et la nature des interactions entre les entités correspondantes dans un solide ;
- effectuer des liens entre différents champs de connaissance ;
- appréhender la notion de limite d'un modèle.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Modèle du cristal parfait Solides amorphes, cristallins, semi-cristallins, polycristallins ; variétés allotropiques. Description du modèle du cristal parfait ; population, coordinence, compacité, masse volumique.	Illustrer l'influence des conditions expérimentales sur la formation de solides et de solides cristallins. Décrire un cristal parfait comme un assemblage de mailles parallélépipédiques. Déterminer la population, la coordinence et la compacité pour une structure fournie. Déterminer la valeur de la masse volumique d'un matériau cristallisé selon une structure cristalline fournie.
Rayons métallique, covalent, de van der Waals ou ionique et évolution dans le tableau périodique.	Relier le rayon métallique, covalent, de van der Waals ou ionique, selon le cas, aux paramètres d'une maille donnée. Citer l'ordre de grandeur de ces rayons.
Modèles d'empilement compact de sphères identiques. Maille conventionnelle CFC et ses sites interstitiels.	Utiliser un logiciel ou des modèles cristallins pour visualiser des mailles et des sites interstitiels et pour déterminer des paramètres géométriques. Localiser les interstices tétraédriques et octaédriques entre les plans d'empilement. Localiser et dénombrer les sites tétraédriques et octaédriques d'une maille CFC et déterminer leur habitabilité.

Limites du modèle du cristal parfait.	Confronter des données expérimentales aux prévisions du modèle.
Métaux Cohésion et propriétés physiques des métaux.	Positionner dans le tableau périodique et reconnaître métaux et non métaux. Relier les caractéristiques de la liaison métallique (ordre de grandeur énergétique, non directionnalité) aux propriétés macroscopiques des métaux.
Solides covalents et moléculaires Cohésion et propriétés physiques des solides covalents et moléculaires.	Relier les caractéristiques des liaisons covalentes, des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène (directionnalité ou non, ordre de grandeur des énergies mises en jeu) et les propriétés macroscopiques des solides correspondants.
Solides ioniques Cohésion et propriétés physiques des solides ioniques.	Relier les caractéristiques de l'interaction ionique dans le cadre du modèle du solide ionique parfait (ordre de grandeur de l'énergie d'interaction, non directionnalité, charge localisée) avec les propriétés macroscopiques des solides ioniques.

4. Transformations chimiques en solution aqueuse

Les transformations chimiques en solution aqueuse jouent un rôle essentiel en chimie, en biochimie, dans le domaine du vivant et dans les procédés industriels. Un nombre considérable de développements technologiques et d'analyses environnementales (traitement des eaux, méthodes d'analyse, extraction d'ions métalliques des minerais, générateurs électrochimiques, lutte contre la corrosion, etc.) repose sur des transformations modélisées par des réactions acide-base, de solubilisation-précipitation et d'oxydo-réduction en solution aqueuse dont la maîtrise est importante pour prévoir, interpréter et optimiser les phénomènes mis en jeu.

L'objectif de cette partie est donc 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.

Les choix pédagogiques relatifs au contenu des séances de travail expérimental permettront de contextualiser ces enseignements. Les dosages par titrage sont étudiés exclusivement en travaux pratiques. L'analyse des conditions choisies ou la réflexion conduisant à une proposition de protocole expérimental pour atteindre un objectif donné constituent des mises en situation des enseignements évoqués précédemment. Ces séances de travail expérimental constituent une nouvelle occasion d'aborder qualité et précision de la mesure.

À travers les contenus et les capacités exigibles, sont développées des compétences qui pourront être par la suite valorisées, consolidées ou réinvesties, parmi lesquelles :

- modéliser ou simplifier un problème complexe ;
- utiliser différents outils graphiques, numériques, analytiques ;
- repérer les informations ou paramètres importants pour la résolution d'un problème.

4.1. Réactions acide-base et de précipitation

Ces différentes transformations en solution aqueuse sont abordées en montrant qu'elles constituent des illustrations de l'évolution des systèmes chimiques introduites au premier semestre, les étudiant-es étant amené-es 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.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Réactions acide-base</p> <ul style="list-style-type: none"> - constante d'acidité K_a ; constante d'acidité des deux couples de l'eau à 298 K ; - diagramme de prédominance, de distribution ; - exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et caractère – faible ou fort – des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, du dioxyde de carbone aqueux, de la soude, la potasse, l'ion hydrogénocarbonate, l'ion carbonate, l'ammoniac ; - solutions tampons. <p>Réactions de dissolution ou de précipitation</p> <ul style="list-style-type: none"> - réaction de dissolution, constante de solubilité K_s ; - solubilité et condition de précipitation ; - domaine d'existence ; - facteurs influençant la solubilité. 	<p>Reconnaître une réaction acide-base à partir de son équation.</p> <p>Écrire l'équation de la réaction modélisant une transformation en solution aqueuse en tenant compte des caractéristiques du milieu réactionnel (nature des espèces chimiques en présence, pH) et des observations expérimentales.</p> <p>Utiliser des tables pour extraire les données thermodynamiques pertinentes pour étudier un système en solution aqueuse.</p> <p>Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques d'équilibre sont connues.</p> <p>Déterminer la composition chimique du 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.</p> <p>Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution.</p> <p>Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.</p> <p>Retrouver les valeurs de constantes thermodynamiques d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance (et réciproquement).</p> <p>Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité d'un solide en fonction d'une variable.</p> <p>Capacité numérique : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un ou plusieurs couple(s) acide-base, ou d'espèces impliquées dans une réaction de précipitation.</p> <p>Mettre en œuvre une réaction acide-base et une réaction de précipitation pour réaliser une analyse qualitative ou quantitative en solution aqueuse. Illustrer un procédé de retraitement ou de recyclage ou de séparation en solution aqueuse.</p>

4.2. Réactions d'oxydo-réduction

L'analyse de transformations mettant en jeu des oxydants et réducteurs usuels et des piles permettent 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 acido-basiques et de précipitation en solution aqueuse sont réinvestis. Enfin, les diagrammes potentiel-pH sont présentés puis 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 au premier semestre.

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Oxydants et réducteurs, réactions d'oxydo-réduction Nombre d'oxydation. Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du dichlore, du peroxyde d'hydrogène, du dioxygène, du dihydrogène, des métaux.</p>	<p>Lier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant. Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique. Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.</p>
<p>Pile, tension à vide, potentiel d'électrode, potentiel standard, formule de Nernst, électrodes de référence.</p>	<p>Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode. Déterminer la capacité électrique d'une pile.</p> <p>Réaliser une pile et étudier son fonctionnement.</p>
<p>Diagrammes de prédominance ou d'existence. Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction. Dismutation et médiamutation.</p>	<p>Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires. Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.</p> <p>Mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.</p>
<p>Diagramme potentiel-pH Principe de construction, lecture et utilisation d'un diagramme potentiel-pH. Diagramme potentiel-pH de l'eau.</p>	<p>Associer les différents domaines d'un diagramme potentiel-pH fourni à des espèces chimiques données. Déterminer, par le calcul, la valeur de la pente d'une frontière d'un diagramme potentiel-pH. Justifier la position d'une frontière verticale dans un diagramme potentiel-pH. Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes potentiel-pH. Discuter de la stabilité des espèces dans l'eau. Prévoir une éventuelle dismutation ou médiamutation en fonction du pH du milieu. Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques.</p> <p>Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel-pH.</p>

Annexes

Annexe 1 : liste de matériel

Cette liste regroupe le matériel que les étudiant-es doivent savoir utiliser avec, le cas échéant, l'aide d'une notice simplifiée fournie sous forme de version papier ou numérique. Une utilisation de matériel hors de cette liste lors d'épreuves d'évaluation n'est pas exclue, mais elle doit obligatoirement s'accompagner d'une introduction guidée suffisamment détaillée.

- Verrerie classique de chimie analytique : burettes, pipettes jaugées et graduées, fioles jaugées, erlenmeyers, béchers, etc.
- Verrerie classique de chimie organique, rodée ou non rodée : ballons, ampoule de coulée (isobare ou non), réfrigérant, dispositifs de chauffage ou de refroidissement (bain-marie, bain froid, chauffe-ballon, agitateur magnétique chauffant, etc.), dispositifs d'agitation, ampoule à décanter, matériel de filtration sous pression atmosphérique et sous pression réduite, appareil de Dean-Stark.
- Évaporateur rotatif
- Matériel de chromatographie sur couche mince
- Lampe UV
- Banc de Kofler
- Réfractomètre
- Spectrophotomètre UV-visible
- pH-mètre et électrodes de mesure
- Voltmètre et électrodes
- Conductimètre et cellule de mesure
- Polarimètre
- Thermomètre
- Balance de précision

Annexe 2 : outils mathématiques

L'utilisation d'outils mathématiques est indispensable en chimie.

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 de PCSI. Le tableau ci-dessous explicite ces outils ainsi que le niveau de maîtrise attendu en fin de première année ; il sera complété dans le programme de seconde année. Les outils figurant dans le tableau n'ont pas tous vocation à être mis en œuvre en chimie.

Cependant les situations dont la gestion manuelle ne relèverait que de la technicité seront traitées à l'aide d'outils numériques (calculatrices, logiciels de calcul numérique ou formel).

Outils mathématiques	Capacités exigibles
1. Équations algébriques	
Système linéaire de n équations à p inconnues.	Identifier les variables (inconnues) nécessaires à la modélisation du problème sous forme d'un système d'équations linéaires. Donner l'expression formelle des solutions dans le seul cas $n = p = 2$. Utiliser des outils numériques ou de calcul formel dans les autres cas.
Équation non linéaire.	Représenter graphiquement une équation de la forme $f(x) = g(x)$. Interpréter graphiquement la ou les solutions. Dans le cas général, résoudre à l'aide d'un outil numérique ou de calcul formel.
2. Équations différentielles	
Équations différentielles linéaires à coefficients	Identifier l'ordre.

constants. Équations différentielles linéaires du premier ordre à coefficients constants : $y' + ay = f(x)$.	Mettre l'équation sous forme canonique. Trouver la solution générale de l'équation sans second membre : « équation homogène».
Autres équations différentielles d'ordre 1.	Intégrer numériquement avec un outil fourni. Séparer les variables d'une équation du premier ordre à variables séparables. Faire le lien entre les conditions initiales et la représentation graphique de la solution correspondante.
3. Fonctions	
Fonctions usuelles.	Exponentielle, logarithmes népérien et décimal, cosinus, sinus, tangente, puissance réelle.
Dérivée. Notation dx/dt. Développements limités.	Utiliser la formule de Taylor à l'ordre un ou deux ; interpréter graphiquement. Connaître et utiliser les développements limités à l'ordre 1 des fonctions $(1 + x)^a$, e^x , $\ln(1 + x)$ et $\sin(x)$, et à l'ordre 2 de la fonction $\cos(x)$.
Primitive et intégrale.	Interpréter l'intégrale comme une somme de contributions infinitésimales, en lien avec la méthode des rectangles en mathématiques.
Représentation graphique d'une fonction.	Utiliser un grapheur pour tracer une courbe d'équation $y = f(x)$ donnée. Déterminer un comportement asymptotique ; rechercher un extremum local. Utiliser des échelles logarithmiques ; identifier une loi de puissance à une droite en échelle log-log.
4. Géométrie	
Vecteurs et système de coordonnées.	Exprimer les coordonnées d'un vecteur dans une base orthonormée d'un espace de dimension inférieure ou égale à 3. Utiliser les systèmes de coordonnées cartésiennes, cylindriques et sphériques.
Projection d'un vecteur et produit scalaire.	Interpréter géométriquement le produit scalaire et connaître son expression en fonction des coordonnées dans une base orthonormée. Utiliser la bilinéarité et le caractère symétrique du produit scalaire.
Transformations géométriques.	Utiliser les symétries par rapport à un plan, à un point, les translations et les rotations de l'espace.
Courbes planes.	Reconnaître l'équation cartésienne d'une droite, d'un cercle, d'une branche d'hyperbole, d'une parabole.
Longueurs, aires et volumes classiques.	Connaître les expressions du périmètre d'un cercle, de l'aire d'un disque, de l'aire d'une sphère, du volume d'une boule, du volume d'un cylindre, du volume d'un parallélépipède.
Barycentre d'un système de points.	Connaître la définition du barycentre. Utiliser son associativité. Exploiter les symétries pour prévoir la position du barycentre d'un système homogène.
5. Trigonométrie	
Angle orienté.	Définir une convention d'orientation des angles d'un plan (euclidien) et lire des angles orientés.
Fonctions cosinus, sinus et tangente.	Utiliser le cercle trigonométrique et l'interprétation

	<p>géométrie des fonctions cosinus, sinus et tangente comme aide-mémoire : relation $\cos^2 x + \sin^2 x = 1$, relations entre fonctions trigonométriques et toutes relations du type $\cos(\pi \pm x)$ et $\cos\left(\frac{\pi}{2} \pm x\right)$, parités, périodicité, valeurs des fonctions pour les angles usuels. Connaître les formules d'addition et de duplication des cosinus et sinus ; utiliser un formulaire dans les autres cas.</p>
--	--

Annexe 3 : outils numériques

La prise en compte de capacités de codage en langage Python incluant l'utilisation de fonctions extraites de diverses bibliothèques dans la formation des étudiant-es 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 et à mobiliser ces capacités dans un contexte concret, celui de la physique-chimie. Cette formation par le codage permet également de développer des capacités utiles à la physique-chimie comme le raisonnement, la logique ou la décomposition d'un problème complexe en étapes plus simples.

Le tableau ci-dessous explicite ces outils ainsi que les capacités exigibles en fin de première année. Il sera complété dans le programme de seconde année.

Outils numériques	Capacités exigibles
1. Outils graphiques	
Représentation graphique d'un nuage de points.	Utiliser les fonctions de base de la bibliothèque matplotlib pour représenter un nuage de points et rendre le graphe exploitable (présence d'une légende, choix des échelles...).
Représentation graphique d'une fonction.	Utiliser les fonctions de base de la bibliothèque matplotlib pour tracer la courbe représentative d'une fonction et rendre le graphe exploitable (présence d'une légende, choix des échelles...).
2. Équations algébriques	
Résolution d'une équation algébrique ou d'une équation transcendante : méthode dichotomique, méthode de Newton.	Déterminer, en s'appuyant sur une représentation graphique, un intervalle adapté à la recherche numérique d'une racine par la méthode dichotomique ou par la méthode de Newton. Mettre en œuvre la méthode dichotomique ou la méthode de Newton afin de résoudre une équation avec une précision donnée. Utiliser les fonctions bisect ou newton de la bibliothèque scipy.optimize (leurs spécifications étant fournies).
Systèmes linéaires de n équations indépendantes à n inconnues.	Définir les matrices A et B adaptées à la représentation matricielle $AX = B$ du système à résoudre. Utiliser la fonction solve de la bibliothèque numpy.linalg (sa spécification étant fournie).
3. Intégration – Dérivation	
Calcul approché du nombre dérivé d'une fonction en un point.	Utiliser un schéma numérique centré ou décentré pour déterminer une valeur approchée du nombre dérivé d'une fonction en un point.
4. Équations différentielles	

Équations différentielles d'ordre 1.	Mettre en œuvre la méthode d'Euler explicite afin de résoudre une équation différentielle d'ordre 1 ou un système d'équations différentielles.
5. Statistiques	
Régression linéaire.	Utiliser la fonction polyfit de la bibliothèque numpy (sa spécification étant fournie) pour exploiter des données. Utiliser la fonction random.normal de la bibliothèque numpy (sa spécification étant fournie) pour simuler un processus aléatoire.