

Cours de chimie

M. HANNACHI jean-christophe

Consignes générales :

- Il est très important pour votre réussite de voir le cours au fur et à mesure et sans retard. Il vaut mieux travailler souvent sa chimie peu que rarement beaucoup.

- Fiche d'exercice hebdomadaire avec correction écrite distribuée en même temps (ou mise sur CDP). Elles sont essentielles à l'assimilation du cours et pour la réussite aux concours. Elles doivent être travaillées en autonomie au fur et à mesure très précisément en fonction de ses capacités et de ses objectifs, en utilisant les fiches complémentaires si on rencontre des difficultés (à la place des exercices plus délicats d'applications de la fiche principale).

- Il est recommandé de réfléchir au TP, avant celui-ci pour gagner en autonomie, le but étant de comprendre l'expérience envisagée, de voir la cohérence des manipulations mis en jeu et en comprenant les objectifs visés.

Les connaissances de TP sont exigibles en DS, au même titre que celles du cours. Chaque TP, même s'il est corrigé pendant la séance, doit être repris et complété d'une quinzaine sur l'autre (réalisation des courbes, utilisation complète des données recueillies, réponses complètes aux différentes questions) ; un compte rendu sera demandé par binôme et ce travail sera vérifié (de façon non systématique, tirage au sort). Il y aura également des fiches de révisions qui seront exigibles, en particulier en devoir.

- Travailler en chimie en cohérence avec les coefficients de cette matière sur le concours visé (ils peuvent être faibles, inférieur par exemple aux lettres, mais aussi prédominant).

- 7 DS et 6 DM intercalés (à rendre la semaine suivante, DM facultatifs voire déconseillé pour les 3/2). Le DM est l'occasion en particulier de soigner la rédaction.

- La colle sera l'occasion de vérifier que l'apprentissage du cours est régulier, soit par une question au début ou contextualisée lors de l'exercice. Le programme de colle s'arrête implicitement à la fin du cours du jeudi précédent, pour éviter absolument l'accumulation du retard.

- Des compléments pourront être mis sur 'Cahier de prépa' (CDP) mais seront absolument facultatifs et ne devront jamais passer avant les priorités (dont les autres matières).

- Il faut absolument travailler en faisant fi des résultats des DS, l'important est de progresser sans se démotiver, les notes aux concours sont souvent bien meilleures que celles obtenues pendant l'année du fait de la montée en puissance des élèves qui s'accrochent.

- Deux semaines de colle seront retirées du colloscope (soit 10 colles de chimie par élève avant les écrits au lieu de 11) pour effectuer 7 TD de 2 h classe entière (le mercredi de 15 h à

17 h) de révision de première année sur des chapitres importants pour la maîtrise de compétences essentielles aux concours.

- Le travail de TIPE (chimie) sera très expérimental. Il représente l'occasion unique de travailler au laboratoire avec une relative autonomie sur une problématique chimique concrète simple. Mais il ne faut pas oublier que *in fine*, la note au tétraconcours est surtout liée à la qualité de la présentation finale (la forme) plus que son contenu (le fond).

Semaine 1 (02/09/24 au 06/09/24)

Fiche d'exercices n° 1 : Cinétique

Présentation de la façon générale de travailler (cf page 1 et document distribué) dans le contexte général de la réforme.

Contextualisation du programme de chimie sur l'exemple de la découverte des anti paludéens et de l'enjeu de trouver de nouvelles molécules pour lutter contre les parasites.

Partie couplant des révisions de première année (cinétique - chimie des solutions et thermodynamique chimique) et les complexes.

Cette partie permet de faire la transition entre la PCSI et la PC* sur des parties qui s'enchaînent.

Aspects cinétique/thermodynamique d'une réaction :

Cinétique chimique :

Expression de la vitesse d'une réaction, constante cinétique, loi d'Arrhénius, notions d'ordre global / ordre partiel. Analyse de données numériques, détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction (linéarisation de données), étude de systèmes complexes. Décomposition d'une réaction en actes élémentaires, notions d'intermédiaire réactionnel et d'état de transition (juste sur les profils énergétiques $E_p = f(C.R.)$), détermination d'une cinétique (AEQS, étape limitante).

Application aux substitutions nucléophiles, lien mécanismes / propriétés cinétiques et stéréochimiques.

Thermodynamique chimique (partie essentielle à maîtriser) :

Autour de l'équilibre d'une réaction et de la loi d'action des masses (LAM).

Situation hors équilibre, comparaison du quotient et de la constante, évolution spontanée de la réaction, situation de rupture d'équilibre (terminologie préférable à celle maladroite du programme qui parle de 'réaction totale').

Chimie des solutions : réactions acido-basiques, calculs de pH, méthode de la réaction prépondérante.

Cas d'un solide : produit de solubilité (K_S), précipité et étude d'une solution saturée.

Etude de la solubilité d'un oxyde amphotère.

TiPE : généralités- présentation de l'épreuve – conseils – explications sur notre façon de préparer (classe entière).

Réunion administrative pour informer les élèves sur le fonctionnement du lycée.

TP n°1 (semaines 1 et 2) : notions de sécurité – spectrophotométrie et étude d'un complexe : étude de la ferroïne (spectre d'absorption), vérification de Beer-Lambert, détermination de la stœchiométrie du complexe par titrage (et linéarisation) et par la méthode de JOB.

Semaine 2 (09/09/24 au 14/09/24)

Fiche d'exercices n°2 : Calculs de pH

Les complexes (aspect chimie des solutions) :

Généralités sur les complexes, géométries classiques. Nomenclature et détermination du degré d'oxydation du métal. Culture autour des ligands (ligand polydentate), cas de l'EDTA.

Stabilité des complexes métalliques en solution aqueuse : diverses constantes et diagramme de prédominance – effet chélate.

Applications : réaction entre espèces métalliques en utilisant les diagrammes de prédominance : méthode complémentaire de la RP en acido-basicité. L'étude du titrage d'un cation par l'EDTA, avec le problème lié au pH, sera vu lors du TP n°3.

TIPE (semaines 2 à 3) : passage individuel des élèves (avec Mr Colin) pour déterminer un thème au TIPE et une démarche extérieure ou expérimentale associée.

TD de révision n°1 : « Dozzaqueux » et étude de titrages : dosage d'un acide fort ou faible (étude de la demi-équivalence), évolution des quantités de matière, hypothèses et conséquences, équivalence. Cas de deux acides mélangés.

DS n°1 (2 h) : Bilans de matière - cinétique – spectrophotométrie – **Correction communautaire pour bien percevoir comment une copie sera traitée lors des écrits des concours.**

Semaine 3 (16/09/24 au 20/09/24)

Fiche d'exercices n°3 : Chimie des solutions – complexes

Cette fiche d'exercice est couplée avec le TD n°1 sur le tracé de courbes (à travailler en autonomie). Il est contextualisé autour des diagrammes de prédominance des complexes

Thermodynamique chimique :

On se limite aux systèmes fermés.

Définitions autour du système étudié.

Notions de grandeur intensive et extensive, propriétés.

Variables d'état, fonctions d'état Z , expressions de dZ ; exemple du gaz parfait.

Enoncés du premier principe de la thermodynamique et énergie interne U . Définition de la fonction H . Intérêt pour calculer un transfert de chaleur dans le cas isobare. Présentation du problème du calcul d'une température de flamme.

TP n°2 (semaines 3 et 4) : Cinétique : étude spectrophotométrique de la réduction du ferricyanure de potassium par la vitamine C. Etude de la saponification de l'acétate d'éthyle, méthode de la trempe et titrages.

DM n°1 : Cinétique chimique – chimie des solutions.

Semaine 4 (23/09/24 au 27/09/24)

Fiche d'exercices n°4 : Premier principe de la thermodynamique

Retour DS n°1.

Thermodynamique chimique :

Enoncé du second principe de la thermodynamique et entropie S . Lien avec le nombre de micro-états et aspect statistique, fonction associée au désordre d'un système.

Complément (ressource libre suivant l'intérêt porté à cette thématique) :

Etude de l'entropie du gaz parfait par le biais de la détente de Joule Gay-Lussac et l'approche statistique.

Définition de la fonction enthalpie libre G . Identités thermodynamiques : variations élémentaire de ces fonctions pour une transformation réversible (qualifiée de physique). Dérivées partielles de G suivant T et P . Application (en exercice) : Gibbs – Helmholtz.

Cas de la réaction chimique et étude de G (minimal à T et P fixées).

Description d'un mélange de composition variable : variables de compositions, grandeurs molaires (les grandeurs molaires partielles ont été évoquées mais ne sont plus au programme). Etat standard et grandeurs molaires standard $Z_i^\circ(T)$, exemple de H_i° , propriétés. Définition de Cp_i° .

Application : variation de H pour une modification de T d'un système à **composition constante**.

Application : étude du chauffe-eau instantané (réacteur ouvert)

Les grandeurs de réaction $\Delta_r Z$, définition et propriétés, expression de $\Delta_r Z$ en fonction de Z_i (grandeur molaire partielle) utilisation pour écrire dZ , loi de Hess.

Grandeurs de réaction standard $\Delta_r Z^\circ$, expression en fonction des Z_i° , exemple de $\Delta_r H^\circ(T)$ (et $\Delta_r Cp^\circ$).

Obtention des grandeurs thermodynamiques d'une réaction : lien entre Q_p et $\Delta_r H^\circ$ pour une réaction isotherme, notion de réaction exothermique / endothermique / athermique.

Utilisation des tables thermodynamiques : définition de $\Delta_f X^\circ$, application à l'obtention de $\Delta_r H^\circ$ par combinaison linéaire et méthode graphique associée (application de la loi de Hess). Réactions particulières (dissociation des liaisons, atomisation).

Application : variation de H pour une réaction chimique à T fixée.

Température de flamme.

TIPE : consignes de travail pour les élèves ayant un thème en chimie et précision des sujets.

Semaine 5 (30/09/24 au 05/10/24)

Fiche d'exercices n°5 : Equilibre et grandeur de réaction

Thermodynamique chimique

Calcul de $\Delta_r G^\circ$, température d'inversion, hypothèse d'Ellingham, définition de la constante $K^\circ(T)$.

Optimisation de l'équilibre : variation de $K^\circ(T)$ selon la température, loi de Van't Hoff, calcul de K° sous l'hypothèse d'Ellingham. Effet sur l'équilibre de la modification infinitésimale des facteurs d'équilibre T (de façon isobare, variation de K°).

Effet chélate.

Approche thermodynamique de la cinétique : complexe activé et grandeurs d'activation - théorie d'Eyring.

Potentiel chimique : on admet l'écriture unifiée $\mu_i(T, P, \text{comp}) \simeq \mu_i^\circ(T) + RT \cdot \ln(a_i)$

Notion d'activité a_i et état standard associé.

NB : le cours sur l'expression et l'utilisation spécifique de μ_i sera fait en fin d'année.

Critère d'évolution spontanée et signature de l'équilibre (relation de De Donder). Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$: définition, expression en fonction de la constante thermodynamique $K^\circ(T)$ et du quotient Q de la réaction $\Delta_r G = RT \cdot \ln(Q/K^\circ(T))$.

Etude de l'équilibre : relation de Guldberg et Waage ou Loi d'action des masses $K^\circ(T) = Q_{\text{eq}}$. Etude du système hors équilibre selon le signe de $\Delta_r G$.

TIPE :

Finalisation du sujet et lancement des premières démarches expérimentales.

TD de révision n°2 : Tableau périodique – Lewis – VSEPR – effets inductifs et mésomères.

TP n°3 (semaines 5 et 6) : Autour de l'EDTA : titrage pH-métrique (en présence d'un excès de nickel) et dureté de l'eau de Contrex.

DS n°2 : cinétique - thermodynamique (premier principe) et chimie des solutions - complexes.

Semaine 6 (07/10/24 au 11/10/24)

Fiche d'exercices n°6 : Atomistique – Lewis - VSEPR

Thermodynamique chimique

En lien avec le programme de PCSI :

Equilibre : méthode de résolution.

Situation hors équilibre : comparaison entre la constante et le quotient réactionnel, notion de réaction totale (rupture d'équilibre).

Optimisation de l'équilibre par modification de T (étude de la variation de K°), modification de P (étude du quotient).

Evolution du quotient sur l'exemple de l'ajout d'un constituant physico-chimique (actif ou inactif) à T constant, incidence sur le déplacement de l'équilibre.

Variation des fonctions thermodynamiques lors d'une évolution chimique à T et P constantes.

Procédés industriels continus

De la salle de TP à l'usine, contextualisation. Procédés discontinus (« batch »), procédés continus, opérations unitaires.

TIPE : pas de séance pour créer des séances de 4 h (le 06/11)

DM n°2 : Température de flamme – optimisation de l'équilibre associé à une simulation Python.

Semaine 7 (14/10/24 au 18/10/24)

Fiche d'exercices n°7 : Procédé industriel continu

Procédés industriels continus

Analyse d'un procédé réel (synthèse de l'aspirine).

Bilan de matière en régime stationnaire. Présentation des réacteurs RCPA (réacteur continu parfaitement agité) et RP (réacteur piston), temps de séjour τ et taux de conversion α d'un réactif. Etude cinétique du RCPA et du RP en régime stationnaire isotherme (réaction totale d'ordre 1), détermination de α .

Etude de la courbe cinétique $\alpha = f(T)$ pour un RCPA avec une réaction totale d'ordre 1 (courbe appelée $\alpha_{\text{ciné}}(T)$).

Optimisation du volume du réacteur, comparaison RCPA / RP, analyse concrète.

Aspect thermodynamique du RCPA sous l'hypothèse d'Ellingham et avec une capacité calorifique massique ($C_p^{\circ m}$) de la solution traversant constante.

Cas d'un réacteur adiabatique, obtention de la courbe liant α à T (courbe appelée $\alpha_{\text{thermique}}(T)$). Réacteur isotherme : contrôle de la température par apport extérieur d'énergie (refroidissement ou chauffage).

TIPE : mise en place des expériences

TP n°4 (semaines 7 et 8) : calorimétrie – masse en eau du calorimètre, mesure de $\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}(\text{H}_2\text{O})$ – thermicité de l'autoprotolyse de l'eau.

Programme de révisions de chimie organique pour les vacances de Toussaint :

Chimie des dérivés halogénés :

Mécanismes de SN et d'élimination (régiosélectivité en lien avec Zaytsev).

Analyse des mécanismes en lien avec la stabilité d'un éventuel cation.

Cas des mécanismes SN₂ / E₂ avec la structuration de l'état de transition.

Conséquences sur la cinétique et la stéréosélectivité.

Chimie des alcools :

Acidité de Brönsted (pK_A) et obtention de l'alcoolate, synthèse des éthers par la méthode de **Williamson**.

Réactivité en milieu acide : compétition S_N (et obtention d'éther), élimination (déshydratation vers un alcène et règle de Zaytsev), stabilité des cations.

Oxydation d'un alcool primaire en aldéhyde (oxydation ménagée) ou en acide carboxylique, oxydation d'un alcool secondaire en cétone.

Vacances de Toussaint

Semaine 8 (04/11/24 au 9/11/24)

Fiche d'exercices n°8 : Orbitales atomiques

Procédés industriels continus

Sécurité d'un réacteur adiabatique : point de fonctionnement d'un réacteur en comparant $\alpha_{\text{ciné}}$ et $\alpha_{\text{thermique}}$. Cas favorable d'une réaction endothermique, possibilité de points multiples pour une réaction exothermique.

Etude de la stabilité des points de fonctionnement en comparant qualitativement $\alpha_{\text{ciné}}$ et $\alpha_{\text{thermique}}$, conséquences sur le contrôle du réacteur, éventuel phénomène d'hystérésis.

Orbitales atomiques :

Notion d'orbitale atomique (OA) :

Nécessité d'une description quantique : spectre d'émission de l'hydrogène.

Orbitales atomiques : définition de la fonction d'onde $\chi(r, \theta, \varphi)$, densité de probabilité et normalisation.

Cas de l'hydrogénoïde : présentation des solutions exactes sous la forme :

$$\chi_{n,\ell,m\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \times Y_{\ell,m\ell}(\theta, \varphi)$$

Normalisation de chaque terme, application au calcul de la valeur de $Y_{0,0}$ (OA de type s).

Analyse de $R_{n,\ell}(r)$, sphères nodales, étude de la densité radiale de probabilité $DR = R^2_{n,\ell}(r) \times r^2$ et rayon de l'orbitale comme son extremum.

Représentation de la forme associée à Y^2 .

Représentation conventionnelle, étude des symétries : notion de plan nodal, de plans de symétrie ou d'antisymétrie.

TIPE : séance de 4 h pour rattraper les futurs DS du mercredi

DS n°3 : Thermodynamique chimique et optimisation – réacteurs industriels – révisions de chimie organique - atomistique.

Semaine 9 (11/11/24 au 15/11/24)

Fiche d'exercices n°9 : Orbitales moléculaires

Orbitales atomiques :

Cas de l'atome polyélectronique :

Hypothèse orbitale (monoélectronique). Explication par l'écrantage et la charge effective Z^* . Le modèle de Slater a été présenté mais ne fait plus partie explicitement du programme. On peut donner un exercice sur ce thème à condition de rappeler les règles de ce modèle. Analyse de l'évolution de la charge effective et étude de l'évolution des propriétés des atomes dans la classification périodique : rayon atomique (et polarisabilité), énergie des OA (et électronégativité).

Configuration électronique d'un atome (règles associées) et lien avec le tableau périodique avec l'analyse des nombres quantiques. Les règles de Klechkowski, Pauli, Hund ont été présentées mais n'apparaissent plus dans le programme en tant que connaissance (même si ces questions sont posées souvent à l'oral aux concours).

Orbitales moléculaires (OM) :

Notion d'orbitales moléculaire et hypothèses associées (Born-Oppenheimer et orbitale/Slater), signification. Présentation de la méthode CLOA.

TIPE : séance de 2h – bilan de la semaine 8

TD de révision n°3 : nomenclature et stéréochimie

Nomenclature – différentes isoméries – stéréochimie, exemple des molécules à deux carbones asymétriques.

TP n°5 (semaines 10 et 11) : Réaction de Cannizzaro – réalisation d'un montage à reflux, filtration sous vide, rôles d'une extraction / lavages.

Semaine 10 (18/11/24 au 22/11/24)

Fiche d'exercices n°10 : Spectroscopie

Orbitales moléculaires (OM) :

Construction du diagramme des OM de H_2 , notion d'intégrale de recouvrement, détermination des énergies des OM et conséquences.

Orbitales moléculaire : σ et σ^* , notions de plan nodal, de caractère liant et anti liant, représentation conventionnelle, indice de liaison. Application à la non stabilité de He_2 .

Cas des molécules A_2 : exemple de O_2 . Etude des différentes interactions, obtention du diagramme des OM sous l'hypothèse de la non corrélation (on néglige les couplages s/p), orbitales de type σ^* et de type π^* , niveaux dégénérés, configuration électronique de valence.

TIPE : pas de séance en prévision des séances de 4 h.

DM n°3 : Révisions : stéréochimie – atomistique ; réacteurs ouverts – thermodynamique chimique