PC* 2026-2027

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). Aussi, on travaillera le cours puis les fiches d'apprentissage et les TP et enfin les fiches d'exercices selon ses possibilités.

• 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 et de faire un travail de fond de méthodologie sur l'optimisation de l'efficacité, point essentiel au concours qu'on ne peut travailler que dans un contexte libre.

• 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 maitrise 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 (01/09/26 au 05/09/26)

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 des antibiotiques (histoire du prontosil) et traitement du combustible nucléaire usé en lien avec le contexte de la production électrique mondiale.

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 $E_p = f(\text{C.R.})$), détermination d'une cinétique (AEQS, étape limitante).

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

Révisions de thermodynamique chimique (partie essentielle à maitriser) :

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.

TIPE : généralités - présentation de l'épreuve – conseils – explications sur notre façon de préparer (classe entière) – exposé de TIPE de 2026 par des 5/2.

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 (07/09/26 au 12/09/26)

Fiche d'exercices n°2 : Calculs de pH

Chimie des solutions : Illustration de la méthode de la réaction prépondérante.

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) et effet chélate (approche surtout qualitative), cas de l'EDTA (ceci sera repris surtout lors du TP n°3).

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

Compétence numérique n°1 :

Tracé de courbes sur l'exemple des complexes, concentration selon pL. Travail sur les listes et les boucles, Matplotlib.

TIPE (4 h) : A partir de cette semaine, les cohortes chimie/physique sont séparées.

Passage individuel des élèves pour déterminer un thème au TIPE et une démarche expérimentale associée.

DS n°1 (2 h) : Bilans de matière - cinétique – spectrophotométrie (en lien avec le TP n°1).

Semaine 3 (15/09/26 au 19/09/26)

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

Les complexes (aspect chimie des solutions) :

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

Autour des phénomènes de saturation : cas d'un solide usuel et lien avec la recristallisation en chimie organique – cas des précipités. Révisions autour du pK_S et différentes méthodes de résolution en lien avec la chimie des solutions et des complexes.

Le premier principe de la thermodynamique en chimie : vers la température de flamme.

On se limite aux systèmes fermés.

Définitions autour du système (noté {}) 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.

Rappels sur les différentes liaisons et leurs stabilités.

Illustration : H_2 comme carburant, combustion et pile à combustible.

TD de révision n°1 : « Dozzzaqueux » 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.

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.

Semaine 4 (23/09/26 au 27/09/26)

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

Retour DS n°1.

Thermodynamique chimique :

Définition de la fonction H. Intérêt pour calculer un transfert de chaleur dans le cas d'une transformation isobare. Présentation du problème du calcul d'une température de flamme.

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

Application : variation de H pour une modification de T d'un système (noté {}) à **composition constante : $\Delta \boldsymbol{H} \simeq Cp_{\{\}}° \times \Delta \mathbf{T}$** avec $\boldsymbol{Cp_{\{\}}° = \Sigma_{i \in \{\}} n_i \times Cp_i°}$.

Application : étude du chauffe-eau instantané (en lien avec les réacteurs ouverts)

Les grandeurs de réaction $\Delta_r Z$, définition, loi de Hess.

Grandeurs de réaction standard $\Delta_r Z°$, exemple de $\Delta_r H°(T)$.

Application : variation de H pour une réaction chimique à $\boldsymbol{T_0}$ **fixée** : $\boldsymbol{\Delta H \simeq \Delta_r H°(T_0) \times \Delta \xi}$. Température de flamme et décomposition du problème en une phase chimique (isotherme) et une phase physique (à composition constante).

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

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

TIPE : mise en place des premières expériences.

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

Semaine 5 (28/09/26 au 02/10/26)

Fiche d'exercices n°5 : Equilibre

Le deuxième principe de la thermodynamique en chimie : optimisation de la réaction 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.

Entropie molaire standard ($S°_i$) et entropie standard de réaction ($\Delta_r S°$), analyse qualitative de son signe.

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).

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

Effet chélate.

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

TIPE : (avec un bonus de temps pour les volontaires)

Finalisation des commandes de produits en lien avec les démarches expérimentales maintenant bien délimitées.

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.

Semaine 6 (05/10/26 au 10/10/26)

Fiche d'exercices n°6 : Atomistique

Thermodynamique chimique

En lien avec le programme de PCSI :

Variation de $K°$(T) selon la température, loi de Van't Hoff, calcul de $K°$ sous l'hypothèse d'Ellingham.

Potentiel chimique : on admet l'écriture unifiée $\boldsymbol{\mu_i(T,P, comp) \simeq \mu_i°(T) + RT.\ln(a_i)}$

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 $K°$(T) et du quotient Q de la réaction $\Delta_r G = RT.\ln(Q/K°(T))$.

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

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).

TIPE : Expériences.

TD de révision n°2 : **Tableau périodique – Lewis – VSEPR**

TD Python n°2 : en lien avec l'équilibre du système chimique et la rupture d'équilibre, résolution d'équation $f(x) = 0$.

DS n°2 : Thermodynamique chimique : premier principe et température de flamme – optimisation de l'équilibre (en lien avec la PCSI). Chimie des solutions - complexes.

Semaine 7 (12/10/26 au 16/10/26)

Fiche d'exercices n°7 : Procédé industriel continu

Thermodynamique chimique

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.

Procédés industriels continus

Analyse d'un procédé réel (synthèse d'un biodiesel).

Bilan de matière en régime stationnaire. Présentation des réacteurs RPAC (réacteur continu parfaitement agité) et RP (réacteur piston), temps de passage τ et taux de conversion α d'un réactif. Etude cinétique du RPAC et du RP en régime stationnaire isotherme (réaction totale d'ordre 1), détermination de α. Analyse de la courbe $\alpha(\tau)$ et optimisation en multipliant les RPAC en série.

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

TIPE : séance de 4 h d'expériences en prévision des futurs DS où le mercredi sera alors banalisé.

TP n°4 (semaines 7 et 8) : calorimétrie – masse en eau du calorimètre, mesure de $\Delta_{fus}H°(H_2O)$ – thermicité de l'autoprotolyse de l'eau.

Programme pour les vacances de Toussaint :

Travailler le TD final de thermodynamique (sur CDP – rubrique EAD soit « école à la maison ») en accord avec ses objectifs.

Pour les **TIPE chimie** : préparer un thème bibliographique (indiqué avec cette couleur dans la liste du 04//11/26) en prévision du MCOT. Ce travail peut être réparti dans le groupe puis mutualisé.

Révisions de chimie organique de PCSI

Chimie des dérivés halogénés :

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

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

Cas des mécanismes SN_2 / E_2 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 SN (et obtention d'éther), élimination (déshydratation vers un alcène et règle de Zaïtsev), 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 (02/11/26 au 06/11/26)

Fiche d'exercices n°8 : Orbitales atomiques – propriétés de l'atome

Procédés industriels continus

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 ($C_p°_m$) de la solution traversant constante.

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

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

Etude qualitative de la stabilité des points de fonctionnement en comparant qualitativement $\alpha_{ciné}$ et $\alpha_{thermique}$, conséquences sur le contrôle du réacteur, éventuel phénomène d'hystérésis (cet aspect a été juste évoqué sans être vraiment approfondi).

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 :

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

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 $\mathbf{DR = R^2_{n,\ell}(r) \times r^2}$ et rayon de l'orbitale comme son extremum.

Représentation de la forme associée à Y^2.

TIPE : séance de 2 h.

DM n°2 : Thermodynamique chimique et réacteur ouvert.