

II - CHIMIE

Objectifs de formation

Les grandes lignes des objectifs de formation en chimie sont les mêmes que celles de physique.

A - Atomes et édifices chimiques

<p>1. Classification périodique des éléments</p> <p>Lecture du tableau périodique. Structure en blocs, nombres quantiques n, l et m. Configuration électronique d'un atome : quantification de l'énergie, principe d'exclusion de Pauli, règle de Klechkowsky, règle de Hund.</p> <p>Probabilité de présence de l'électron, densité électronique.</p> <p>Représentation graphique des orbitales s, p et d.</p>	<p>La classification périodique servira de point de départ pour retrouver la configuration électronique des éléments. On signalera les analogies dans les groupes (colonnes) et les évolutions entre les groupes (lignes). On signalera l'importance des métaux de transition en biologie et en sciences de la Terre. On définira l'énergie d'ionisation et l'électronégativité (au sens de Pauling uniquement). Une étude exhaustive de l'atome d'hydrogène, le modèle de Bohr, la règle de Ritz et le modèle de Slater sont hors programme. L'équation de Schrödinger n'est pas au programme.</p>
<p>2. Molécules diatomiques et polyatomiques</p> <p>Liaison covalente : représentation de Lewis pour les molécules simples, règle de l'octet et ses limites (existence de lacune électronique et de composés hypervalents), prévision de leur géométrie par la méthode de Répulsion des Paires Électroniques de la Couche de Valence (dite VSEPR).</p>	<p>On définira la longueur de la liaison, l'énergie de liaison et le moment dipolaire. Dans tous les cas, on précisera les doublets non-liants, lacunes et électrons libres des molécules étudiées. On montrera que ces caractères peuvent être présents dans des espèces de charges variées. La notion de liaison dative ne sera en aucun cas utilisée. La liaison ionique est hors programme.</p>
<p>3. Liaisons covalentes délocalisées</p> <p>Conjugaison, énergie de résonance. Mésonérie, formules mésonères. Aromaticité.</p>	<p>On donnera une représentation spatiale simplifiée des OM liantes σ et π (sans aucun calcul) en s'appuyant sur des considérations de symétrie. On donnera la condition des $4n + 2$ électrons.</p>
<p>4. Existence de forces intermoléculaires</p> <p>Liaison hydrogène. Forces de Van der Waals.</p>	<p>L'étude des forces intermoléculaires est exclusivement descriptive. On fournira un ordre de grandeur des énergies mises en jeu et on soulignera les conséquences sur les propriétés physiques. En relation avec l'enseignement de biologie, des exemples simples pourront être proposés parmi les systèmes moléculaires organisés, les acides nucléiques et les protéines. Pour cela, on s'appuiera sur les seules notions du programme de première année.</p>

B - Cinétique chimique

1. Vitesse de réaction globale en système fermé	
Notion de vitesse de réaction globale. Étude expérimentale : systèmes homogènes. Facteurs de la cinétique (concentrations, température, pression, catalyse). Suivi de la cinétique d'une réaction par des méthodes instrumentales. Notion expérimentale d'ordre : exemple de réactions avec ordre et de réactions sans ordre. Loi d'Arrhénius. Énergie d'activation.	On présentera la loi de Beer-Lambert. On insistera sur le caractère non exclusif de la spectrophotométrie UV-visible.
2. Notion de mécanisme	
Décomposition d'une réaction globale en actes élémentaires.	Le professeur illustrera ces notions à l'aide d'exemples de réactions par stades ou de réactions en chaîne. On présentera l'halogénéation des alcanes. On montrera à l'occasion d'une simulation les fondements du modèle de l'état stationnaire ou du pré-équilibre.
Étape déterminant la vitesse. Molécularité de l'acte élémentaire. Intermédiaires réactionnels : radicaux, ions positifs et négatifs.	
Notion de chemin réactionnel.	Toute étude de la théorie des collisions est hors programme. On présentera le diagramme : énergie potentielle / coordonnée de réaction.
Notions de contrôle cinétique et thermodynamique. Postulat de Hammond.	Cette partie pourra servir d'introduction à l'étude des mécanismes de substitution et d'élimination en chimie organique.
3. Catalyse	
Caractères généraux de l'action catalytique. Catalyse homogène. Catalyse enzymatique à un seul substrat : constante de Michaelis, vitesse maximale.	On se limitera à citer un exemple de catalyse acido-basique et un exemple de catalyse d'oxydoréduction. Ces notions seront reprises à l'occasion du cours de chimie organique. La présentation de la catalyse enzymatique sera coordonnée avec l'enseignement de biologie.

C - Thermodynamique chimique

L'introduction de concepts de thermodynamique chimique a pour objectif de formaliser l'analyse d'un système chimique par la manipulation d'outils proposés dès la classe de terminale S. Les réactions acide-base en solution aqueuse constituent, en première année, une des applications de cette partie.

1. Description d'un système fermé en réaction chimique	
Avancement de la réaction. État standard d'un constituant pur : gaz parfait et état condensé ; grandeur molaire standard. Activité d'un constituant dans un mélange.	On se limitera aux cas d'un mélange idéal de constituants gazeux, liquide et solide.
2. Application du premier principe de la thermodynamique à la chimie	
Enthalpie de réaction. Enthalpie de formation. Loi de Hess.	On définira l'enthalpie de réaction : $\Delta_r H = \left(\frac{H}{\xi} \right)_{P,T}$ On se limitera à des systèmes idéaux pour lesquels, l'enthalpie de réaction s'identifie à l'enthalpie standard de réaction. On écrira la relation entre la quantité de chaleur reçue par le système réagissant à pression et température constantes, l'enthalpie de réaction et l'avancement de la réaction. La chaleur de réaction à volume constant et la loi de Kirchhoff sont hors programme.
Énergie d'ionisation, affinité électronique, énergie de liaison.	L'énergie de liaison, l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique seront assimilées à des enthalpies de réaction. L'énergie réticulaire et le cycle de Born-Haber sont hors programme.

3. Évolution à température et pression constantes, d'un système chimique : critère d'évolution, critère d'équilibre	
Constante thermodynamique d'équilibre. Influence de la température sur K° , loi de Van't Hoff. Quotient de réaction Q_r et calcul de sa valeur pour un état quelconque. Composition d'un système à l'équilibre chimique. Détermination du sens de l'évolution pour une transformation spontanée, à pression et température constantes, par la comparaison de K° et Q_r .	Ces expressions seront démontrées en deuxième année. On illustrera la manipulation de Q_r et K° à l'aide d'exemples simples, limités à une seule transformation chimique.

D - Solutions aqueuses

En première année, on n'étudie que les équilibres acido-basiques.

Les calculs effectués dans le cours seront précédés d'une analyse physico-chimique et porteront sur quelques exemples simples sans procéder à une étude exhaustive de tous les cas.

Acido-basité	
Couples acido-basiques en solution aqueuse. Diagrammes de prédominance. Propriétés des solutions équivalentes. Déterminations du pH d'une solution par la méthode de la réaction prépondérante. Cas particulier des acides α -aminés, point isoélectrique. Analyse de courbes de dosage, effet tampon.	On utilisera la formulation de Brønsted. Les calculs de pH se limiteront à établir le pH, dans le domaine de concentration où l'autoprotolyse du solvant n'intervient pas, de systèmes tels que le pH d'un acide faible, d'une base faible ou d'une espèce amphotère en solution. On étudiera des cas simples et réalistes où existe une réaction nettement prépondérante. L'utilisation des formules démontrées devra s'accompagner de la vérification des hypothèses limitant leur application. La simulation numérique sera utilisée à titre d'outil. On ne décrira ni les phénomènes de membrane ni ceux intervenant dans le fonctionnement de l'électrode de verre.

E - Chimie organique

On illustrera par des exemples concrets (substrats, réactifs dans les conditions de la chimie "fine") les notions présentées.

On utilisera la nomenclature officielle définie par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC).

Les réactions et les mécanismes explicitement mentionnés dans le programme sont les seuls exigibles.

L'étude des préparations et des propriétés physiques est hors programme.

1. Formules brutes, formules développées. Structure stérique des molécules.	
Représentations : perspective et projection de Cram, Newman et Fischer.	
Règles élémentaires de la nomenclature en chimie organique.	On se limitera aux séries aliphatiques et monocycliques et aux fonctions du programme. La nomenclature des hétérocycles est hors programme. Aucune question de cours ne pourra être posée.
Conformation.	Conformation de l'éthane et du butane. Dans le cas du cyclohexane, on définira les termes suivants : - substituant axial, équatorial (notion d'isomérisie cis-trans), - interconversion chaise-chaise. Les autres conformations sont exclues.
Configuration ; isomérisie autour d'une double liaison (nomenclature E, Z).	
Configuration absolue d'un atome (nomenclature R, S ; nomenclature D, L pour les sucres et les acides α -aminés). Cas de molécules à deux carbones asymétriques.	La nomenclature érythro-thréo est hors programme. On soulignera la réduction du nombre de stéréoisomères dans le cas de composés symétriques.
Structures cycliques du glucose, anomérisie, mutarotation.	Représentation en perspective, formules de Haworth.
2. Alcènes.	
Addition électrophile.	Interprétation des données cinétiques et de la régiosélectivité de la réaction d'addition électrophile par les effets électroniques (inductifs et mésomères) d'un substituant. Stéréosélectivité de l'halogénéation. Régiosélectivité de l'hydrohalogénéation et de l'hydratation. L'effet Kharasch et la caractérisation des alcènes par des réactions d'addition électrophile sont hors programme. Les notions de syn et anti seront présentées.
Équation bilan de l'hydrogénation.	Les réactions d'oxydation des alcènes seront présentées en deuxième année.

3. Dérivés monohalogénés des alcanes.	
Substitution nucléophile : cas limites des mécanismes SN1 et SN2. Réactions d'élimination : cas limites des mécanismes E1 et E2.	Dans les deux cas, les aspects stéréochimiques seront discutés. Le rôle du solvant est hors programme.
4. Alcools.	
Activation du groupement alcool. Comparaison des groupes partants OH ⁻ , H ₂ O, ion paratoluène-sulfonate. Application à l'élimination et à la substitution.	Le test de Lucas est hors programme. On illustrera la formation des éthers par la synthèse de Williamson.
Oxydation par les sels de chrome VI en dérivés carbonylés ou en acides carboxyliques.	On n'omettra pas de signaler la toxicité des sels de chrome(VI).
5. Aldéhydes et cétones.	
	Toute étude comparative des aldéhydes et des cétones est hors programme, toutefois on signalera le caractère réducteur des aldéhydes. On illustrera certaines réactions à partir d'exemples issus de la chimie des sucres. L'objectif est de proposer des outils permettant de comprendre une partie de la réactivité des sucres et leurs intérêts en biologie.
Addition nucléophile : intermédiaire tétraédrique. Évolution.	
Acétalisation en milieu acide, mécanisme. Protection réciproque de la fonction carbonyle et des diols vicinaux. Cyclisation du glucose, mutarotation. Hydrolyse du saccharose.	On signalera que la réaction d'acétalisation peut être vue non seulement comme une réaction de protection de la fonction carbonyle mais aussi comme une protection des diols vicinaux. La formation de polysaccharides est hors programme.
Identification de la fonction carbonyle : test à la 2,4-DNPH.	Le test sera vu en travaux pratiques. La formation d'osazones est hors programme.
Notion de tautomérie.	On signalera l'équilibre possible d'isomérisation entre le glucose et le fructose.
Réaction en α du groupement carbonyle : obtention d'un carbanion en α d'un groupement électro - attracteur, énolates. Aldolisation, cétolisation, crotonisation en milieu basique, mécanisme.	On signalera l'utilisation possible des amidures. On n'abordera pas le problème de la O-alkylation. On signalera le mécanisme d'élimination par carbanion (E1 _{CB})
Équation-bilan de l'oxydation des aldéhydes.	La réaction de Cannizarro est hors programme. La dégradation des sucres par oxydation forte et coupure du squelette carboné est hors programme.
Réduction en alcools par NaBH ₄ .	On signalera l'analogie avec NADH, sans toutefois entrer dans des considérations de stéréosélectivité.

TRAVAUX PRATIQUES

Comme en physique, l'enseignement à caractère expérimental est développé autour de deux approches complémentaires : les séances de travaux pratiques et les séances de travaux pratiques-cours.

1 - Travaux pratiques

Le programme de T.P. regroupe les thèmes des deux années de préparation.

L'initiative de la démarche expérimentale est laissée à l'étudiant, néanmoins guidé par un protocole détaillé. Aucun principe de fonctionnement d'appareil de mesure n'est à connaître (pH-mètre, conductimètre, spectrophotomètre).

Le professeur insistera sur les règles de sécurité à mettre en œuvre. Les étudiants devront savoir manipuler l'ensemble des instruments cités dans la colonne matériel. Une notice simplifiée indiquant les principales fonctions et réglages devra être fournie à l'étudiant lors de l'évaluation.

Le choix des thèmes des séances de travaux pratiques se fera en fonction de la progression des enseignements théoriques. Une liste de thèmes est donnée à titre indicatif. Une partie de ces activités pourra être réalisée en TP-cours.

Chimie organique

Thèmes	Matériel	Commentaires
Présentation des règles de sécurité dans un laboratoire de chimie.		On insistera en particulier sur le port des lunettes de sécurité et l'utilisation des poires d'aspiration.
Techniques de la chimie organique : - Montage d'une expérience à reflux, - Montage en condition anhydre, - Extraction par lavage et décantation, - Filtration sous vide, - Évaporation sous vide, - Distillation, - Entraînement à la vapeur, - Recristallisation, prise d'un point de fusion, - Mesure d'un pouvoir rotatoire, - Chromatographie.	Verrerie rodée : ballon, réfrigérant, ampoule de coulée isobare. Ampoule à décanter. Évaporateur rotatif. Montage de distillation à pression atmosphérique. Dispositif de l'entraînement à la vapeur avec générateur. Appareil à point de fusion. Polarimètre. Séparation sur couche mince.	Le protocole opératoire détaillé devra être fourni à l'étudiant. Les montages sous gaz inerte sont hors programme.
Utilisation de modèles moléculaires Interprétation de spectres RMN et IR	Modèles moléculaires	On restera strictement dans le cadre du programme

Chimie physique et chimie des solution

Thèmes	Matériel	Commentaires
Dosages volumétriques à l'aide d'indicateurs colorés Tracé et exploitation de courbes de titrages acido-basiques et de titrage par précipitation Détermination de constantes d'équilibre : constantes d'acidité, produits de solubilité.	Électrode de référence Électrode de verre pH-mètre Cellule conductimétrique Conductimètre	
Vérification de la loi de Beer-Lambert Étude d'un indicateur coloré Cinétique chimique : vérification de l'ordre d'une réaction et détermination de la constante de vitesse. Influence de la température. Tracé et exploitation de courbes de titrages rédox Détermination expérimentale de potentiels standard et de constantes thermodynamiques Détermination de la formule d'un complexe et de sa constante de dissociation Étude d'un diagramme binaire	Spectrophotomètre Électrode métallique Millivoltmètre	Les produits utilisés devront être non toxiques.

2 - Travaux pratiques-cours

L'introduction des TP-cours est destinée à favoriser l'assimilation de concepts nouveaux par une amélioration de la démarche pédagogique. En effectifs réduits, l'enseignant et les élèves réalisent des expériences dont le contenu permet une appropriation immédiate de concepts de cours introduits pendant la séance. Cet enseignement pourra être soit à caractère purement expérimental soit complété par une analyse de données numériques à l'aide de tableurs ou de logiciels dédiés.

Les thèmes des séances de TP-cours de première année, sont les suivants :

- Manipulation de modèles moléculaires, structure des molécules en chimie organique.
- Description des électrodes manipulées en chimie des solutions.
- Analyse de courbes de dosages pH-métriques.