

PROGRAMME DE CHIMIE DE 2^{ème} ANNEE DE LA VOIE PHYSIQUE ET SCIENCES DE L'INGENIEUR (PSI)

I. OBJECTIFS DE FORMATION

L'enseignement de la chimie a pour objectif d'en donner une vue équilibrée entre ses aspects de science expérimentale, débouchant sur d'importantes réalisations industrielles et ses aspects de science théorique faisant appel à la modélisation et susceptible de déductions logiques.

Un autre objectif est de faire prendre conscience aux étudiants que la chimie participe au développement de la Physique et plus globalement des Sciences de l'ingénieur. Une pratique raisonnable du Laboratoire de Chimie, avec ses contraintes de sécurité et ses procédures spécifiques, fait partie des objectifs de formation en filière PSI.

II. PROGRAMME

Préambule

Le programme de Chimie de la filière PSI comporte conjointement celui de la classe de seconde année PSI et celui de la classe de première année PCSI, option PSI en seconde période.

Le programme de la classe PSI forme un ensemble cohérent avec celui de la classe de PCSI, option PSI.

L'enseignement de la chimie est abordé au cours des deux années suivant trois axes complémentaires.

- Un axe conceptuel qui permet d'acquérir les notions de base théorique.
- Un axe orienté vers les applications qui présente ou illustre les concepts et notions fondamentales dans le domaine des matériaux .
- Un axe expérimental qui met en jeu les techniques de base et les outils de modélisation et de simulation.

La réflexion sur les phénomènes doit primer sur toute dérivation calculatoire.

Le temps consacré aux TP de Chimie en filière PSI, explicitement indiqué dans le programme, définit le volume de compétences expérimentales minimum de cet enseignement. Aucun protocole expérimental particulier n'est exigible. Les thèmes proposés définissent des pistes, adaptables dans le détail, en fonction des disponibilités des établissements. Le programme est établi pour correspondre à quatre séances de deux heures de TP de chimie.

Chaque fois que cela est possible, l'ordinateur interfacé doit être employé pour l'acquisition et le traitement des données expérimentales. Plus généralement l'ordinateur sera utilisé chaque fois qu'il apporte un gain de temps ou une amélioration de la compréhension.

Les pratiques d'évaluation impliquent la connaissance de tout le programme. Elles doivent éviter tout formalisme excessif et être proches des réalités technologiques et des applications pratiques.

Les connaissances exigibles sont strictement limitées au programme et à ses commentaires.

DEUXIEME ANNEE

Programme

Lors des épreuves d'évaluation, on fournira aux candidats les données thermodynamiques et cinétiques nécessaires pour l'interprétation des phénomènes.

I.-Thermodynamique

I.1 Applications des deux principes à la réaction physico-chimique en système fermé

I.1.1. Enthalpie libre et potentiel chimique

Définition de l'enthalpie libre G (énergie de Gibbs)

- Enthalpie libre d'un système de composition **constante** ; identité thermodynamique.
- Travail utile maximum récupérable dans une transformation isotherme et isobare ; notion de potentiel thermodynamique.
- Différentielle de **G** pour un système de composition variable : potentiel chimique, expression de l'enthalpie libre en fonction des potentiels chimiques.

Relation de Gibbs-Helmholtz

Expression du potentiel chimique :

- pour un gaz parfait pur, pour une phase condensée pure.
- pour un gaz parfait en mélange idéal ;
- pour un constituant d'un mélange condensé idéal ;
- pour un constituant soluté d'une solution diluée idéale.

On négligera systématiquement l'influence de la pression sur le potentiel chimique des constituants en phase condensée.

Les expressions des potentiels chimiques dans les mélanges seront données sans démonstration.

On n'indiquera que la convention solution (référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée).

Les lois de Raoult et de Henry sont hors programme.

Aucune question ne portera sur les notions d'activité et sur les coefficients d'activité.

I.1.2. Transformations d'un corps pur

Corps pur sous deux phases :

Exclusivement consacrée à l'équilibre liquide-vapeur, cette étude approfondit l'approche descriptive du programme de PCSI

condition d'équilibre, condition d'évolution.
Relation de Clapeyron.

I.1.3. réaction chimique

Etats standard

Grandeurs standard : enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$, entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ et enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$.

Grandeurs standard de formation, entropie molaire standard S_m° , capacité calorifique molaire standard à pression constante $C_{p,m}^\circ$

Constante d'équilibre thermodynamique K° .
Variation de $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et de la constante d'équilibre K° avec la température ; relation de Van't Hoff.

Equilibres chimiques et déplacements des équilibres en système **fermé**.

- Affinité chimique : définition, lien avec la production d'entropie par la réaction, sens d'évolution possible d'un système.
- Loi de l'équilibre chimique ;
équilibres généralisés en système polyphasé ; règle des phases ; variance.

- Déplacement et rupture d'équilibre

Lois de déplacement des équilibres : influence de **T** et de **p**, de l'introduction d'un constituant actif et d'un constituant inactif.

I.2 thermodynamique de l'oxydoréduction

- Cellules galvaniques

- Fonctionnement en pile ou en électrolyseur d'une cellule galvanique.

- Thermodynamique du fonctionnement réversible (à courant nul) des cellules galvaniques.

- Loi de Nernst. Origine conventionnelle des potentiels.

- Définition et construction des diagrammes potentiel-pH

Les seules situations étudiées seront des cas où les $C_{p,m}^\circ$ peuvent être supposées indépendantes de T.

Par définition de K° , $\Delta_r G^\circ = - RT \ln K^\circ$

On utilisera l'expression de l'affinité chimique (ou de $D_r G$) en fonction de la constante d'équilibre et du quotient de la réaction Q ;

La démonstration de la loi de l'équilibre chimique n'est pas exigible.

La variance sera simplement définie. La formule de Gibbs sera donnée sans démonstration.

Il s'agit simplement de révisions des notions des programmes du lycée et de première année. On rappellera les notions d'électrode, réaction aux électrodes, définition de l'anode et de la cathode.

La démonstration de la loi de Nernst n'est pas exigible.

Cette étude sera développée autour des diagrammes potentiel-pH de l'eau, du zinc, du cuivre et du fer.

II.-Electrochimie

II.1 Présentation des courbes intensité-potentiel

Tracé expérimental, définition de la surtension.
Notion de potentiel d'électrode.

On rappellera les notions d'électrode, réaction aux électrodes, définition de l'anode et de la cathode, piles et électrolyseurs.

II.2. Réaction électrochimique ; interprétation cinétique des courbes intensité-potentiel.

Réaction électrochimique ; lien entre vitesse et intensité ;

On étudiera les différents facteurs : importance de la nature et de l'état de surface de l'électrode.

Les différentes étapes d'une réaction à une électrode.

Cas où l'échange électronique est l'étape cinétiquement déterminante.

Intervention du processus de transport de matière par diffusion : obtention d'un palier de diffusion, courant limite de diffusion **proportionnel** à la concentration du réactif et au nombre d'électrons **échangés**.

On signalera les trois processus de transport de matière par migration, convection et diffusion.

On pourra illustrer l'importance des différents facteurs sur les courbes **i - E** à l'aide des couples :

- Pt / Fe³⁺, Fe²⁺ (variation de la concentration) ;
- Ag / Ag⁺ ;
- H⁺ / H₂ sur Pt et sur Hg.

Allure des courbes lorsqu'il y a plusieurs corps électrolysables en solution :

- Cas où il y a plusieurs vagues successives ;
- limitation par le solvant, domaine d'électroactivité (en relation avec le diagramme **E** - pH, zone d'immunité cinétique)

On pourra utiliser l'exemple : $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 \rightarrow \text{IO}_3^-$

II.3 Application des courbes i-E à la prévision des vitesses de réactions en solution

Notion de potentiel mixte.

On pourra étudier l'action de l'acide chlorhydrique sur le plomb et sur le zinc.

Application à la cémentation.

Action des acides sur les métaux.

III.-Etude de quelques principes d'élaboration et de protection des métaux.

Le but de cette partie est d'expliquer comment les outils théoriques et expérimentaux, cinétiques ou thermodynamiques (thermodynamique chimique, diagrammes d'Ellingham, diagrammes potentiel-pH, courbes intensité-potentiel) étudiés peuvent être utilisés pour résoudre une problématique industrielle autour des matériaux métalliques. On soulignera cependant l'importance croissante de bien d'autres types de matériaux comme les matériaux polymères.

Cette étude sera illustrée grâce à la métallurgie du zinc et à la protection du fer contre la corrosion. Cette partie ne pourra faire l'objet de questions de cours aux épreuves d'évaluation.

III.1 Pyrométallurgie

Construction et utilisation des diagrammes d'Ellingham : application au grillage et à la pyrométallurgie.

On ne développera pas la technologie des fours de type haut-fourneau.
Les exemples présentés pourront être choisis dans la métallurgie du zinc.

III.2 Hydrométallurgie : application des diagrammes potentiel-pH et des courbes intensité-potentiel

Application des diagrammes E - pH à l'hydrométallurgie (lixiviation, purification, cémentation)

Utilisation des courbes intensité-potentiel : application à la préparation du zinc par électrolyse.

On utilisera les courbes intensité-potentiel du zinc et de l'eau lors de l'électrolyse.

III.3 Phénomènes de corrosion

III.3.1. Définitions

Définition ; corrosion uniforme et différentielle ; micropile.

III.3.2. Protection contre la corrosion

On expliquera entre autres l'utilisation du zinc pour la protection contre la corrosion du fer.

Cette étude sera l'occasion de traiter de la corrosion humide du zinc et du fer c'est à dire des aspects :

- thermodynamiques (diagrammes potentiel-pH),
- cinétiques (courbes intensité-potentiel),
- et de diverses applications (galvanisation, anodes sacrificielles, électrozinguage).

Travaux pratiques.

Le temps consacré aux TP de Chimie en filière PSI, explicitement indiqué dans le programme, définit le volume de compétences expérimentales minimum de cet enseignement. Aucun protocole expérimental particulier n'est exigible. Les thèmes proposés définissent des pistes, adaptables dans le détail, en fonction des disponibilités matérielles des établissements. Le programme prévoit quatre séances de deux heures de TP de chimie.

TP1- (2h) : Etude du couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ Diagramme Potentiel-pH.

Principe de la manipulation : On part d'une solution contenant les deux ions à la même concentration et où trempent une électrode de référence, une électrode de verre (pH) et une électrode de platine (potentiel). On ajoute une solution de soude concentrée. Prévion et contrôle des pH d'apparition des précipités. Tracé expérimental de la frontière $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ du diagramme. Exploitation : Marquer sur le diagramme les événements remarquables, indiquer les espèces prédominantes dans chaque domaine, vérifier les pentes. Application : Oxydation de l'ion Fe(II) par l'eau oxygénée.

TP2- (2h) : Dosage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode de Winkler.

Principe de la manipulation : La connaissance de la concentration en dioxygène dissous dans l'eau est d'une grande importance, en particulier pour les problèmes de pollution. En effet, cette concentration régule la nature de la faune et de la flore pouvant survivre dans certains milieux. Ce dosage est aussi important car le dioxygène dissous est un acteur majeur des phénomènes de corrosion.

La compréhension de la manipulation est fondée sur l'exploitation des diagrammes potentiel-pH de l'iode, du soufre et du manganèse qui seront, bien évidemment, fournis, sous forme directement accessible sans que cela ne constitue, en aucun cas, un module de connaissances exigible. De la même manière, les données thermodynamiques concernant le dioxygène dissous, doivent être fournies et expliquées, en toutes circonstances.

TP3- (2h) : Etude d'une courbe Intensité-Potentiel.

Principe de la manipulation : On étudie le comportement d'une électrode du troisième type constituée par une lame de platine, inerte, plongeant dans une solution aqueuse contenant des ions hexacyanoferrate II et hexacyanoferrate III. On cherche à savoir si ce couple est lent ou rapide sur le platine en étudiant le potentiel d'électrode à courant nul. Le montage comporte trois électrodes, une électrode de travail en platine, une contre-électrode en platine et une électrode de référence, ECS.

TP4- (2h) Protection contre la corrosion : le procédé à anode sacrificielle. Etude expérimentale du système Fe/Zn.

Principe de la manipulation : Il s'agit d'illustrer la méthode classique de protection cathodique du fer contre la corrosion. Le fer à protéger est électriquement lié à une anode de zinc qui, s'oxydant à sa place, le protège de la corrosion. A partir des relevés expérimentaux, on trace les courbes $i=f(E)$, en distinguant les zones anodiques et cathodiques. On mesure le potentiel mixte du système Fe/Zn. On détermine le courant de corrosion et la masse de Zinc consommée.

IV. Matériaux organiques

*Les parties IV.1, IV.2 seront considérées comme des révisions pour les élèves issus de la classe de PCSI.
La nomenclature des composés étudiés sera donnée.*

IV.1 Stéréochimie des molécules organiques

Représentations de Newman, de Cram et perspective.

Stéréo-isomérisation de configuration : Z et E, R et S, énantiomérisation et diastéréo-isomérisation.

Conformation : éthane, butane,

L'écriture topologique des molécules (représentation sans les hydrogènes des chaînes carbonées) n'est pas exigible.

La représentation de Fischer est hors programme.

La nomenclature érythro-thréo ne sera pas utilisée.

Les méthodes de séparation des énantiomères sont hors programme.

Les cyclohexane et cyclohexanes (mono et disubstitués etc) sont hors programme.

IV 2 Réactivité de la double liaison carbone-carbone

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

Aucune question de cours ne peut porter sur ce sujet.

IV 3 Elaboration de matériaux organiques thermoplastiques

Structure et réactivité des monomères sur l'exemple du méthacrylate de méthyle.

Polymérisation anionique : amorçage, propagation, cinétique globale, régiosélectivité et stéréosélectivité de la polymérisation (tacticité). On donnera quelques indications documentaires sur la relation entre la structure et les propriétés macroscopiques des polymères ; aucune connaissance sur ce sujet n'est exigible.