

PROGRAMME DE CHIMIE DE DEUXIEME ANNEE VOIE PHYSIQUE ET TECHNOLOGIE

PRÉAMBULE

L'enseignement de la chimie dans la classe de deuxième année PT s'inscrit dans la continuité de l'enseignement de première année PTSI. Il vise à faire acquérir des connaissances et des savoir-faire tant expérimentaux que théoriques, afin que les futurs ingénieurs, chercheurs ou enseignants soient initiés à une véritable attitude scientifique.

Les principes directeurs du programme de PTSI sont conservés : promotion de l'approche expérimentale par l'introduction de TP-Cours, de la compréhension du phénomène chimique étudié, et réduction significative du recours à la technicité calculatoire nécessaire à la résolution des exercices et problèmes.

Un autre objectif est de faire prendre conscience aux étudiants que la chimie participe au développement des sciences et débouche sur d'importantes réalisations industrielles. Chaque fois que cela est possible, on présente les applications pratiques des notions abordées.

Le micro-ordinateur interfacé est employé pour l'acquisition et le traitement des données expérimentales. Plus généralement, l'outil informatique est utilisé chaque fois qu'il apporte un gain de temps ou permet une amélioration de la compréhension. L'emploi de banques de données ou de logiciels scientifiques est signalé dans les différentes rubriques du programme.

Les TP-cours sont mis en place pour favoriser l'acquisition de connaissances dans le cadre d'un travail interactif : au tableau et sur la paillasse de démonstration pour le professeur, au tableau et sur le poste de TP pour l'étudiant. Leur durée est limitée à 2 heures prises sur la plage horaire des séances de TP. Le contenu des TP reste, dans un cadre plus souple, de la responsabilité et de la liberté pédagogique du professeur. Chaque rubrique de TP-Cours correspond à un thème ; chaque thème correspond à une ou plusieurs séances de deux heures, le choix du découpage d'un thème relevant de l'initiative pédagogique du professeur.

Les pratiques d'évaluation impliquent la connaissance du programme des deux années. Elles doivent être cohérentes avec l'esprit du programme de la filière PT : limiter la technicité et la longueur des calculs, être proches des réalités expérimentales ou technologiques et des applications pratiques. Les connaissances exigibles sont strictement limitées à la partie théorique du programme et aux TP-cours.

I. THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES CHIMIQUES.

Le programme est développé en relation avec le programme de thermodynamique physique sur les changements d'états. On ne fait aucun autre développement sur l'enthalpie libre que ceux permettant d'établir l'expression de l'affinité chimique et de calculer les constantes d'équilibre à partir des grandeurs standard tabulées. L'affinité chimique est privilégiée pour énoncer la condition d'équilibre chimique et prévoir le sens des déplacements et ruptures d'équilibres chimiques.

| Programme | Commentaires |
|---|--|
| 1. Enthalpie libre et potentiel chimique. | |
| Définition de la fonction d'état enthalpie libre G . Différentielle de G pour un corps pur ou un mélange. Potentiel chimique. | <i>On se limite aux systèmes décrits par les variables T, P et n_i.</i> |
| Relation $G = \sum_i n_i m_i$. | <i>La démonstration n'est pas exigible ; l'identité de Gibbs-Duhem est hors programme.</i> |
| Expression du potentiel chimique : - pour un gaz parfait ; - pour les constituants d'un mélange idéal de gaz parfaits ; - pour un corps pur condensé ; - pour les constituants d'un mélange condensé idéal ; - pour le solvant et les solutés d'une solution idéale. | <i>L'expression du potentiel chimique n'est établie que dans le cas du gaz parfait. Dans les autres cas, les expressions sont admises.</i> <i>On néglige l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un corps en phase condensée, en cohérence avec les approximations faites dans le programme de Physique de première année.</i> |
| Potentiel chimique standard et activité. | <i>Aucune question ne peut porter sur la notion d'activité qui ne sert ici qu'à donner une forme unitaire à l'expression des potentiels chimiques.</i> <i>Les systèmes non idéaux sont hors programme, de même que la notion de coefficient d'activité. Les lois de Raoult et de Henry sont hors programme.</i> |
| Condition d'équilibre d'un constituant sous plusieurs phases. | <i>Cette étude est l'occasion de revoir le diagramme des états du corps pur qui a été vu dans le cours de Physique de première année. La formule de Clapeyron est citée mais elle ne peut être exigée ; sa démonstration est hors programme.</i> |

2. Grandeurs standard.

2.1. Grandeurs standard relatives à un constituant.

Enthalpie molaire standard H_i^0 .

Entropie molaire standard S_i^0 .

Potentiel chimique standard m_i^0 .

Capacité thermique molaire standard à pression constante $C_{p,i}^0$.

On cite le troisième principe de la thermodynamique.

2.2. Grandeurs standard de réaction

Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$.

Enthalpie standard de formation d'un constituant $\Delta_f H_i^0$.

Entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$.

Les enthalpies standard de dissociation de liaison, d'ionisation, d'attachement électronique et réticulaire sont hors programme.

Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$.

On fait le lien entre le signe de $\Delta_r S^0$ et celui de la somme des nombres stoechiométriques algébriques des espèces gazeuses.

Relations entre ces grandeurs :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

$$\frac{d \Delta_r G^0}{dT} = -\Delta_r S^0$$

$$\frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta_r G^0}{T} \right] = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

Variations de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ avec la température.

Discontinuités de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ lors du changement d'état physique d'une espèce figurant dans l'équation de réaction.

Les calculs se limitent au cas où les $C_{p,i}^0$ sont indépendantes de la température.

3. Affinité chimique ; évolution et équilibre chimique.

3.1 Affinité chimique.

Définition ; relation $A = -\sum_i n_i m_i$.

Lien avec la production d'entropie par la réaction ; critère thermodynamique d'évolution spontanée d'un système : $Adx > 0$.

L'évolution spontanée du système s'accompagne d'une création d'entropie.

Expression de l'affinité chimique en fonction de l'enthalpie libre standard de réaction et du quotient réactionnel Q .

3.2 Condition d'équilibre chimique.

Condition d'équilibre chimique : $A = 0$.

Relation de Gulberg et Waage (loi d'action des masses).

Constante d'équilibre thermodynamique $K^0(T)$.

Variation de la constante d'équilibre K^0 avec la température : relation de Van't Hoff.

Par définition de K^0 , $\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0(T)$.

On justifie la règle énoncée en première année donnant le sens de relaxation d'un système : « Q évolue vers K^0 ».

3.3. Lois de déplacement des équilibres

Influence de la température à pression constante : loi de Van't Hoff.

Influence de la pression à température constante : loi de Le Châtelier.

On insiste sur la distinction entre déplacement et rupture d'équilibre. La règle des phases de Gibbs est hors programme.

L'effet de l'introduction d'un constituant actif ou inerte ne donne pas lieu à une étude systématique.

II. REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION.

L'étude est limitée au cas des matériaux métalliques. L'enchaînement des étapes chimiques d'une métallurgie doit être explicité. On ne peut exiger aucun détail technologique.

On insiste davantage sur l'utilisation des diagrammes que sur le détail de leur construction.

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

Programme

Commentaires

1. Oxydo-réduction en phase « sèche ».

Construction et utilisation des diagrammes d'Ellingham. Application à la pyrométallurgie du zinc.

2. Oxydo-réduction en solution aqueuse.

Relation entre la force électromotrice (f.é.m.) d'une pile et l'affinité de la réaction associée.

Cette relation est donnée sans démonstration. L'étude thermodynamique d'une électrolyse est traitée en travaux dirigés. Tout aspect cinétique est hors programme : les sujets doivent préciser la ou les réactions effectivement observées.

Construction des diagrammes potentiel / pH de l'eau et du fer.

La construction complète de tout autre diagramme potentiel / pH ne peut être exigée. On interprète en travaux dirigés le diagramme potentiel-pH du cuivre.

Utilisation des diagrammes potentiel / pH. Application à l'hydrométallurgie du zinc.

L'étude de la corrosion est hors programme.

APPROCHE EXPERIMENTALE

Les thèmes de seconde année reprennent ceux décrits en première année, en les approfondissant. Seul le thème des diagrammes potentiels-pH est ajouté.

L'utilisation d'un ordinateur, pour l'acquisition et le traitement de données expérimentales ou pour comparer les résultats des mesures aux données théoriques évite des calculs répétitifs et favorise la représentation graphique des résultats. On peut ainsi faire varier les conditions d'expérimentation, montrer l'influence de certains paramètres et renforcer le lien entre les modèles mis en jeu par la théorie et les travaux expérimentaux.

La méthode de régression linéaire est exploitée sur ordinateur ou calculatrice.

L'utilisation de logiciels de simulation permet de compléter les études expérimentales. La simulation n'a d'intérêt que dans la mesure où elle est confrontée à l'expérience.

Aucune connaissance spécifique sur les appareils (réglage, standardisation) et sur la constitution des électrodes utilisées n'est exigible. En particulier, le principe et la description de l'électrode indicatrice du pH et de l'électrode de référence sont hors programme.

A. TP-COURS.

La rédaction des rubriques TP-cours est détaillée car elles constituent un ensemble de connaissances et de compétences exigibles.

| Programme | Commentaire |
|--|---|
| TP-cours : Méthodes de dosages volumétriques | |
| Notion de dosage : réaction quasi-totale. | |
| Point équivalent, détermination d'une concentration. | <i>L'objectif est d'approfondir les connaissances de première année en diversifiant les exemples : réactions acido-basiques, réactions de complexation, de précipitation, et d'oxydo-réduction.</i> |

L'indicateur coloré adapté à chaque dosage est fourni. Aucune question ne peut porter sur les indicateurs.

TP-cours : Détermination de constantes thermodynamiques en solution aqueuse par potentiométrie ou pH-métrie.

Principe des méthodes potentiométriques : mise en œuvre d'une pile.

On explicite sur un schéma le principe de la pile utilisée.

Exploitation pour le calcul de constantes thermodynamiques : potentiel standard, constante de solubilité ou de formation d'un complexe, constante d'acidité.

L'objectif est de dégager les réactions successives mises en jeu au cours d'un dosage, de déterminer des valeurs de constantes thermodynamiques.

L'utilisation d'une carte d'acquisition et les outils numériques aident au tracé des courbes, et à la détermination graphique des points particuliers.

TP-cours : Exploitation du diagramme potentiel-pH d'un métal.

On exploite par exemple le diagramme du manganèse en effectuant le dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler.

B. TRAVAUX PRATIQUES

Le contenu et l'organisation des séances de travaux pratiques relèvent de l'initiative pédagogique du professeur. Les thèmes étudiés en seconde année reprennent ceux abordés en première année en les approfondissant (voir thèmes de la partie expérimentale de première année). Seul le thème des diagrammes potentiels-pH est ajouté.

Annexe : matériel et supports logiciels

Cette liste explicite le matériel et les outils logiciels qui permettent la mise en œuvre du programme.

Matériel :

- PH-mètre
- Millivoltmètre
- Électrode indicatrice du pH
- Électrodes d'argent et de platine
- Électrode de référence
- Conductimètre
- Spectrophotomètre visible

Bain thermostatique.

Verrerie courante de laboratoire

Balance électronique

Ordinateur

Carte d'acquisition

Outils logiciels :

Base de données sur la classification périodique

Logiciel de visualisation de modèles cristallins

Logiciel de simulation de réactions chimiques en solution aqueuses

Outils de régression linéaire et de modélisation