Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE
DE L'ENSEIGNEMENT
SUPÉRIEUR,
DE LA RECHERCHE
ET DE L'INNOVATION

Classes préparatoires aux grandes écoles

Filière scientifique

Voie Physique et chimie (PC)

Annexe 3
Programme de chimie

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021

Programme de chimie de la voie PC

Préambule

Objectifs de formation

Le programme de chimie de la classe de PC est conçu comme un socle cohérent et ambitieux de connaissances et de capacités scientifiques s'appuyant sur celles déjà travaillées au lycée et en classe de PCSI. Le programme vise à préparer les étudiant·e·s à un cursus d'ingénieur·e, de chercheur·se, d'enseignant·e ou de scientifique. Il s'agit de renforcer chez l'étudiant·e les compétences déjà travaillées au lycée inhérentes à la pratique de la démarche scientifique : observer et s'approprier, analyser et modéliser, réaliser et valider, et enfin communiquer et valoriser ses résultats. L'acquisition de ce socle par les étudiant·es constitue un objectif prioritaire pour l'enseignant·e.

Parce que la chimie est avant tout une science expérimentale qui développe la curiosité, la créativité et l'analyse critique, l'expérience est au cœur de son enseignement, que ce soit en cours ou lors des séances de travaux pratiques. Les activités expérimentales habituent les étudiants à se confronter au réel, comme ils auront à le faire dans l'exercice de leur métier d'ingénieur·e, de chercheur·se ou de scientifique.

De même, l'introduction de capacités numériques dans le programme prend en compte la place nouvelle des sciences numériques dans la formation des scientifiques, notamment dans le domaine de la simulation. Ces sciences offrent aujourd'hui aux étudiant·es la possibilité de modélisations numériques complexes, permettant de décrire plus finement le monde réel.

Afin justement de pouvoir élaborer des modèles en prise avec la réalité, les étudiant·es doivent apprendre à établir, de manière autonome, un lien fait d'allers-retours entre le « monde » des objets, des expériences, des faits et celui des concepts et des théories. La démarche de modélisation occupe donc une place centrale dans le programme et l'enseignant·e doit rechercher un point d'équilibre entre des approches complémentaires : conceptuelle et expérimentale, abstraite et concrète, théorique et appliquée, inductive et déductive, qualitative et quantitative.

La construction d'un modèle passe par l'utilisation maîtrisée des mathématiques dont un des fondateurs de la physique expérimentale, Galilée, énonçait déjà qu'elles sont le langage dans lequel est écrit le monde.

Enfin, l'autonomie de l'étudiant·e et la prise d'initiative sont spécifiquement développées à travers la pratique d'activités du type « résolution de problèmes » qui visent à apprendre à mobiliser connaissances et capacités pour répondre à un questionnement ou atteindre un but sans qu'aucune démarche de résolution ne soit fournie.

Organisation du programme

Le programme est organisé en deux parties.

Dans la première partie, intitulée **« Formation expérimentale »,** sont décrits les objectifs de formation sur le thème « Mesures et incertitudes » ainsi que les méthodes et les capacités expérimentales que les étudiant·es doivent maîtriser à la fin de l'année scolaire. Leur mise en œuvre doit notamment s'appuyer sur des problématiques concrètes identifiées en gras dans la seconde partie du programme intitulée « **Contenus thématiques** ». Elles doivent être programmées par l'enseignant de façon à assurer un apprentissage progressif de l'ensemble des capacités attendues.

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

La seconde partie, intitulée « **Contenus thématiques »** est structurée autour de chapitres portant sur les transformations de la matière d'une part et la constitution et les propriétés physiques et chimiques de la matière d'autre part, des modélisations macroscopiques et microscopiques venant rendre compte des phénomènes de plus en plus précisément. La présentation en deux colonnes « notions et contenus » et « capacités exigibles » met en valeur les éléments clefs constituant le socle de connaissances et de capacités dont l'assimilation par tous les étudiant·es est requise. Pour faciliter la progressivité des acquisitions, des reprises sont effectuées en enrichissant les descriptions ; par exemple, le modèle de Lewis a été utilisé en première année pour décrire la constitution des entités et le modèle quantique est abordé en seconde année, la cinétique a été limitée en première année aux transformations en réacteur fermé et en deuxième année se poursuit dans le cadre de différents modèles de réacteurs ouverts. Le dialogue entre les deux niveaux de description macroscopique-microscopique se prolonge et, comme le dialogue entre le mondes des objets et des phénomènes et celui des modèles, reste une priorité du programme de chimie de deuxième année.
Certains items de cette seconde partie**, identifiés en caractères gras**, se prêtent particulièrement à une approche expérimentale. Ils doivent être abordés en priorité lors de séances de travaux pratiques où l'autonomie et l'initiative individuelle de l'étudiant·e doivent être privilégiées. La présence de capacités numériques explicitées atteste par ailleurs de la volonté de renforcer ce volet de la formation des étudiant·es ; l'annexe dédiée à cette composante en précise les objectifs.

Trois annexes sont consacrées d'une part au matériel nécessaire à la mise en œuvre des programmes, d'autre part aux outils mathématiques et aux outils numériques que les étudiant·es doivent savoir mobiliser de façon autonome dans le cadre des enseignements de chimie et de physique en fin de l'année de PC.

Ce programme précise les objectifs de formation à atteindre pour tou·tes les étudiant·es. Il n'impose en aucun cas une progression, celle-ci relevant de la liberté pédagogique de l'enseignant·e.

Les compétences travaillées dans le cadre de la démarche scientifique

L'ensemble des activités proposées en classe préparatoire aux grandes écoles – activités expérimentales, résolutions de problèmes, TIPE, etc. – permet de travailler les compétences de la démarche scientifique qui figurent dans le tableau ci-dessous. Des capacités associées sont explicitées afin de préciser les contours de chaque compétence, elles ne constituent donc pas une liste exhaustive et peuvent parfois relever de plusieurs domaines de compétences. L'ordre de présentation de ces compétences ne préjuge pas d'un ordre de mobilisation de ces dernières lors d'une activité.

Les compétences doivent être acquises à l'issue de la formation en CPGE. Elles nécessitent d'être régulièrement mobilisées par les étudiant·es et sont évaluées en s'appuyant, par exemple, sur l'utilisation de grilles d'évaluation.

Le niveau de maîtrise de ces compétences dépend de **l'autonomie et de l'initiative** requises dans les activités proposées aux étudiant·es sur les notions et capacités exigibles du programme.
La mise en œuvre des programmes doit aussi être l'occasion d'aborder avec les étudiant·es des questions liées à la poursuite d'études scientifiques, à l'histoire de l'évolution des idées, des modèles et des théories en physique-chimie, à des questions liées à la recherche scientifique actuelle et à des enjeux citoyens comme par exemple la responsabilité individuelle et collective, la **sécurité** pour soi et pour autrui, l'éducation à l'**environnement** et au **développement durable**, le **réchauffement climatique**.

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021

Compétence	Exemples de capacités associées
S'approprier	- Rechercher, extraire et organiser l'information en lien avec la situation étudiée. - Identifier la complémentarité d'informations présentées sous des formes différentes (texte, représentation graphique, tableau, etc.). - Énoncer ou dégager une problématique scientifique. - Représenter la situation par un schéma modèle. - Identifier les grandeurs pertinentes, leur attribuer un symbole. - Relier le problème à une situation modèle connue. - Acquérir de nouvelles connaissances en autonomie.
Analyser / Raisonner	- Formuler des hypothèses. - Décomposer un problème en plusieurs problèmes plus simples. - Proposer une stratégie pour répondre à une problématique. - Choisir, concevoir, justifier un protocole, un dispositif expérimental, un modèle ou des lois physiques. - Évaluer des ordres de grandeur. - Identifier les idées essentielles d'un document et leurs articulations. - Relier qualitativement ou quantitativement différents éléments d'un ou de plusieurs documents.
Réaliser	- Mettre en œuvre les étapes d'une démarche, un protocole, un modèle. - Extraire une information d'un texte, d'un graphe, d'un tableau, d'un schéma, d'une photo. - Schématiser un dispositif, une expérience, une méthode de mesure. - Utiliser le matériel et les espèces chimiques de manière adaptée en respectant des règles de sécurité. - Effectuer des représentations graphiques à partir de données. - Mener des calculs analytiques ou à l'aide d'un langage de programmation, effectuer des applications numériques. - Conduire une analyse dimensionnelle.
Valider	- Exploiter des observations, des mesures en estimant les incertitudes. - Confronter les résultats d'un modèle à des résultats expérimentaux, à des données figurant dans un document, à ses connaissances. - Confirmer ou infirmer une hypothèse, une information. - Analyser les résultats de manière critique. - Repérer les points faibles d'une argumentation (contradiction, partialité, incomplétude, etc.). - Proposer des améliorations de la démarche ou du modèle.

Communiquer	- À l'écrit comme à l'oral :
	  ○ présenter les étapes de sa démarche de manière synthétique, organisée et cohérente ;
	  ○ rédiger une synthèse, une analyse, une argumentation ;
	  ○ utiliser un vocabulaire scientifique précis et choisir des modes de représentation adaptés (schémas, représentations graphiques, cartes mentales, etc.).
	- Écouter, confronter son point de vue.

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021

L'enseignant·e veille aussi à développer chez les étudiant·es des compétences transversales et préprofessionnelles relatives aux capacités suivantes :
- identifier les différents champs professionnels et les parcours pour y accéder ;
- caractériser et valoriser ses compétences scientifiques, techniques en lien avec son projet de poursuite d'études ou professionnel.

Repères pour l'enseignement

Dans le cadre de la liberté pédagogique, l'enseignant·e organise son enseignement en respectant trois grands principes directeurs :
- privilégier la mise en activité des étudiant·es en évitant tout dogmatisme : l'acquisition des connaissances, des capacités et des compétences sera d'autant plus efficace que les étudiant·es seront acteurs de leur formation. Les supports pédagogiques utilisés doivent notamment favoriser la réflexion, le raisonnement, la participation et l'autonomie des étudiant·es. L'investigation expérimentale et la résolution de problèmes favorisent cette mise en activité ;
- recourir à la mise en contexte des contenus scientifiques : le questionnement scientifique peut être introduit à partir de phénomènes naturels, de procédés industriels ou d'objets technologiques. Le recours à des approches documentaires est un moyen pertinent pour diversifier les supports d'accès à l'information scientifique et technologique et ainsi former l'étudiant·e à mieux en appréhender la complexité et à apprendre par lui-même. Lorsque le thème traité s'y prête, l'enseignant·e peut le mettre en perspective avec l'histoire des sciences et des techniques, avec des questions d'actualité ou des débats d'idées ;
- contribuer à la nécessaire mise en cohérence des enseignements scientifiques ; la progression en chimie doit être articulée avec celles mises en œuvre dans les autres disciplines scientifiques, physique, mathématiques, informatique.

Concernant l'évaluation, qui vise à mesurer le degré de maîtrise du socle ainsi défini et le niveau d'autonomie et d'initiative des étudiant·es, l'enseignant·e veillera soigneusement à identifier les compétences et les capacités mobilisées dans les activités proposées afin d'en élargir le plus possible le spectre.

Formation expérimentale

Cette partie, spécifiquement dédiée à la mise en œuvre de la formation expérimentale des étudiant·es lors des séances de travaux pratiques, vient compléter la liste des thèmes d'étude – en gras dans la partie « **Contenus thématiques** » – à partir desquels la problématique d'une séance peut être définie.
D'une part, elle précise les connaissances et savoir-faire qui doivent être acquis dans le domaine de la **mesure** et de l'évaluation des **incertitudes**. D'autre part, elle présente de façon détaillée l'ensemble des **capacités expérimentales** qui doivent être acquises et pratiquées en autonomie par les étudiant·es à l'issue de la seconde année, un grand nombre d'entre elles ayant déjà été mise en œuvre en première année.

Une liste de matériel, que les étudiant·es doivent savoir utiliser avec l'aide d'une notice succincte, figure en **Annexe 1** du présent programme.

1. Mesures et incertitudes

Les notions et capacités identifiées ci-dessous couvrent les deux années de formation en classe préparatoire aux grandes écoles ; leur pleine maîtrise est donc un objectif de fin de seconde année. L'accent est mis sur la variabilité de la mesure d'une grandeur physique et sa caractérisation à l'aide de l'incertitude-type. La comparaison entre deux valeurs mesurées d'une même grandeur physique

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021

est conduite au moyen de l'écart normalisé, l'objectif principal étant de développer l'esprit critique des étudiant·es en s'appuyant sur un critère quantitatif. Le même esprit prévaut dans l'analyse des résultats d'une régression linéaire qui ne saurait s'appuyer sur l'exploitation non raisonnée du coefficient de corrélation (R^2).
Le recours à la simulation vise à illustrer, sur la base de mesures expérimentales, différents effets de la variabilité de la mesure d'une grandeur physique dans les cas des incertitudes-types composées et de la régression linéaire.

Notions et contenus	**Capacités exigibles**
Variabilité de la mesure d'une grandeur physique. Incertitude. Incertitude-type.	Identifier les incertitudes liées, par exemple, à l'opérateur, à l'environnement, aux instruments ou à la méthode de mesure. Procéder à l'évaluation d'une incertitude-type par une approche statistique (évaluation de type A). Procéder à l'évaluation d'une incertitude-type par une autre approche que statistique (évaluation de type B). Associer un intervalle de confiance à l'écart-type dans l'hypothèse d'une distribution suivant la loi normale.
Incertitudes-types composées.	Évaluer l'incertitude-type d'une grandeur s'exprimant en fonction d'autres grandeurs, dont les incertitudes-types sont connues, à l'aide d'une somme, d'une différence, d'un produit ou d'un quotient. Comparer entre elles les différentes contributions lors de l'évaluation d'une incertitude-type composée. **Capacité numérique** : simuler, à l'aide d'un langage de programmation ou d'un tableur, un processus aléatoire de type Monte-Carlo permettant de caractériser la variabilité de la valeur d'une grandeur composée.
Écriture du résultat d'une mesure.	Écrire, avec un nombre adapté de chiffres significatifs, le résultat d'une mesure.
Comparaison de deux valeurs ; écart normalisé.	Comparer deux valeurs dont les incertitudes-types sont connues à l'aide de leur écart normalisé. Analyser les causes d'une éventuelle incompatibilité entre le résultat d'une mesure et le résultat attendu par une modélisation.
Régression linéaire.	Utiliser un logiciel de régression linéaire afin d'obtenir les valeurs des paramètres du modèle. Analyser les résultats obtenus à l'aide d'une procédure de validation : analyse graphique intégrant les barres d'incertitude ou analyse des écarts normalisés. **Capacité numérique** : à l'aide d'un langage de programmation ou d'un tableur, simuler un processus aléatoire de variation des valeurs expérimentales de l'une des grandeurs – simulation Monte-Carlo – pour évaluer l'incertitude-type sur les paramètres du modèle.

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021

2. Mesures et capacités expérimentales

Cette partie présente l'ensemble des capacités expérimentales que les étudiant·es doivent avoir acquises, durant les séances de travaux pratiques, à l'issue de la seconde année. Une séance de travaux pratiques s'articule autour d'une problématique, que les thèmes – repérés en gras dans le corps du programme – peuvent servir à définir.
Les capacités rassemblées ici ne constituent donc en aucun cas une liste de travaux pratiques qui s'organiseraient autour d'une découverte du matériel : par exemple, toutes les capacités mises en œuvre autour d'un appareil de mesure ne sauraient être l'objectif unique d'une séance, mais doivent au contraire faire l'objet d'un apprentissage progressif contextualisé où chaque élément apparaît naturellement à l'occasion de l'étude d'un problème concret.

Les différentes capacités à acquérir sont, pour plus de clarté, regroupées en quatre domaines en chimie, les deux premiers étant davantage transversaux :

2.1. Prévention du risque au laboratoire de chimie
2.2. Mesures de grandeurs physiques
2.3. Synthèses chimiques
2.4. Analyses qualitatives et quantitatives

Cette structuration ne constitue pas une incitation à limiter une activité expérimentale à un seul domaine. En effet, lors de la mise en œuvre d'une synthèse au laboratoire, il peut être utile de procéder à une analyse du produit formé ou à une mesure de grandeur physique caractéristique et, bien entendu, il est indispensable de prendre en compte les consignes de sécurité.
Par ailleurs, il convient de développer les compétences de la démarche scientifique et de favoriser l'autonomie et la prise d'initiative des étudiant·es lors des activités expérimentales.
Le matériel nécessaire à l'acquisition de l'ensemble des capacités ci-dessous figure en **Annexe 1** du programme.

2.1. Prévention du risque au laboratoire de chimie

Les étudiant·es doivent prendre conscience du risque lié à la manipulation, au rejet et au stockage des espèces chimiques. L'apprentissage et le respect des règles de sécurité leur permettent de prévenir et de minimiser ce risque. Futur·es ingénieur·es, chercheur·es, enseignant·es, il·elle·s doivent être sensibilisé·es au respect de la législation et à l'impact de leur activité sur l'environnement.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Prévention du risque chimique Règles de sécurité au laboratoire. Classes et catégories de danger. Pictogrammes de sécurité pour les produits chimiques. Mentions de danger (H), conseils de prudence (P). Fiches de sécurité.	Adopter une attitude responsable et adaptée au travail en laboratoire. Relever les indications sur le risque associé au prélèvement, au mélange et au stockage des produits chimiques. Développer une attitude autonome dans la prévention des risques.
Prévention de l'impact environnemental Traitement et rejet des espèces chimiques.	Adapter le mode d'élimination d'une espèce chimique ou d'un mélange en fonction des informations recueillies sur la toxicité ou les risques. Sélectionner, parmi plusieurs modes opératoires, celui qui minimise les impacts environnementaux.

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021

2.2. Mesures de grandeurs physiques

Notions et contenus	Capacités exigibles
Mesures de : - Volume - Masse - pH - Conductance et conductivité - Tension et intensité du courant - Température - Pouvoir rotatoire - Indice de réfraction - Absorbance et transmittance	Sélectionner et utiliser le matériel adapté à la précision requise. Distinguer les instruments de verrerie *In* et *Ex*. Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée à partir d'un solide, d'un liquide, d'une solution de composition connue avec le matériel approprié. Utiliser les méthodes et le matériel adéquats pour transférer l'intégralité du solide ou du liquide pesé. Utiliser les appareils de mesure (balance, pH-mètre, conductimètre, voltmètre, ampèremètre, thermomètre, réfractomètre, spectrophotomètre, polarimètre) en s'appuyant sur une notice. Mettre en œuvre des mesures calorimétriques à pression constante. Choisir les électrodes adaptées à une mesure électrochimique. Construire un dispositif électrochimique à partir de sa représentation symbolique. Étalonner une chaîne de mesure si nécessaire.

2.3. Synthèses chimiques

Au cours de la seconde année, l'étudiant·e poursuit l'acquisition des différentes techniques mises en œuvre dans les synthèses et de leurs fondements théoriques, en lien avec les propriétés physico-chimiques concernées. Progressivement, il·elle est invité·e à proposer des stratégies de transformation des réactifs, de séparation et de purification des produits synthétisés.

Les différentes techniques utilisées permettent de réaliser les opérations de :
- chauffage et refroidissement ;
- séparation et purification : extraction liquide-liquide ou liquide-solide, filtration, distillation, séchage d'un liquide ou d'un solide, séparation avec usage de l'évaporateur rotatif, recristallisation.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Transformation chimique Transformations à chaud, à froid, à température ambiante. Contrôle et régulation de la température du milieu réactionnel.	Choisir la verrerie adaptée à la transformation réalisée et aux conditions opératoires mises en œuvre. Réaliser le ou les montages appropriés et en expliquer le principe et l'intérêt.

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021

	Choisir ou justifier l'ordre d'introduction des réactifs. Réaliser et réguler une addition au goutte à goutte. Utiliser le moyen de chauffage ou de refroidissement adéquat. Suivre et contrôler l'évolution de la température dans le réacteur. Choisir un moyen approprié pour réguler une éventuelle ébullition. Utiliser un réfrigérant, contrôler et réguler le reflux.
Suivi de l'évolution de la transformation.	Mettre en œuvre des méthodes permettant de suivre qualitativement ou quantitativement l'avancement de la transformation.
Séparation et purification	Choisir ou justifier un protocole de séparation ou de purification d'un produit, sur la base de données fournies ou issues d'observations et/ou de mesures.
Séparation de deux liquides non miscibles.	Réaliser une extraction liquide-liquide. Identifier la nature des phases dans une ampoule à décanter. Distinguer extraction et lavage d'une phase.
Séparations par distillation.	Réaliser une hydrodistillation. Réaliser une distillation fractionnée.
Séparation de deux espèces dissoutes dans une phase liquide.	Élaborer et mettre en œuvre un protocole de séparation de deux espèces dissoutes dans une phase liquide.
Séparation d'un soluté du solvant. Séparation d'un liquide et d'un solide.	Expliquer l'intérêt de l'évaporateur rotatif. Réaliser et mettre en œuvre une filtration simple, une filtration sous pression réduite. Choisir et justifier la méthode de filtration adaptée au système étudié.
Lavage d'un solide.	Réaliser et justifier les différentes étapes du lavage d'un solide : ajout du solvant de lavage, trituration, essorage.
Recristallisation d'un solide.	Expliquer et mettre en œuvre la technique de recristallisation. Justifier à l'aide de données pertinentes et/ou par l'observation le choix d'un solvant de recristallisation et la quantité mise en œuvre.
Séchage d'un liquide.	Utiliser un desséchant solide et estimer correctement, par l'observation, la quantité à utiliser.

2.4. Analyses qualitatives et quantitatives

Au cours de la première année, l'étudiant·e acquiert la maîtrise de différentes techniques expérimentales mises en œuvre lors des analyses qualitatives et quantitatives pour identifier et caractériser une espèce chimique, en contrôler la pureté ou la doser. L'étudiant·e sait distinguer les méthodes d'analyse destructives et non destructives et développe progressivement la capacité à proposer une stratégie de mesures de concentrations ou de quantités de matière, une méthode de

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021

caractérisation d'une espèce chimique, tenant compte des propriétés physico-chimiques du système étudié.

Les techniques utilisées lors des analyses qualitatives et quantitatives sont les suivantes : pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie à intensité nulle, spectrophotométrie UV-visible, polarimétrie, réfractométrie, chromatographie sur couche mince.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Caractérisation d'une espèce chimique et contrôle de sa pureté	Proposer ou mettre en œuvre, à partir d'informations fournies, des tests qualitatifs préalables à l'élaboration d'un protocole.
Chromatographie sur couche mince.	Mettre en œuvre une chromatographie sur couche mince pour l'identification d'un produit et le suivi d'une transformation. Justifier le choix de la méthode de révélation utilisée. Interpréter l'ordre d'élution des différentes espèces en relation avec leurs propriétés physico-chimiques et les caractéristiques de la phase stationnaire et de l'éluant.
Détermination expérimentale de grandeurs physiques ou spectroscopiques caractéristiques de l'espèce chimique (les principes théoriques de la RMN sont hors programme).	Extraire d'une banque de données des informations sur les propriétés physiques des produits. Mesurer une température de fusion. Mesurer un indice de réfraction. Mesurer un pouvoir rotatoire. Mesurer une absorbance. Déterminer un coefficient d'absorption molaire en spectroscopie UV-visible. Comparer les données tabulées aux valeurs mesurées et interpréter d'éventuels écarts. Comparer les caractéristiques d'un produit synthétisé avec celles du produit commercial. À partir d'une mesure appropriée, déterminer le rendement d'une synthèse, d'une méthode de séparation.
Dosages par étalonnage	Déterminer une concentration en exploitant la mesure de grandeurs physiques caractéristiques de l'espèce ou en construisant et en utilisant une courbe d'étalonnage. Déterminer une concentration ou une quantité de matière par spectrophotométrie UV-visible.
Dosages par titrage Titrages directs, indirects. Équivalence. Titrages simples, successifs, simultanés. Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie à intensité nulle, indicateurs de fin de titrage.	Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur ou d'aspect observé). Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher. Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect. Choisir et utiliser un indicateur de fin de titrage.

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

Méthodes d'exploitation des courbes expérimentales.	Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la quantité de matière, masse ou concentration de l'espèce titrée. Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre. Utiliser un logiciel de simulation pour tracer des courbes de distribution et confronter la courbe de titrage simulée à la courbe expérimentale. Justifier la nécessité d'effectuer un titrage indirect. Distinguer équivalence et repérage de fin de titrage.
Suivi cinétique de transformations chimiques Suivi de l'évolution temporelle d'une grandeur physique. Limitation de l'évolution temporelle (trempe) d'un système par dilution, transformation chimique ou refroidissement. Régulation de la température.	Choisir une méthode de suivi prenant en compte la facilité de mise en œuvre, les propriétés des espèces étudiées, la durée de la transformation estimée ou fournie. Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction. Proposer et mettre en œuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse. Déterminer une énergie d'activation.

Contenus thématiques

Les contenus thématiques de la classe de PC complètent ceux introduits en PCSI en chimie sur la constitution et les transformations de la matière et en physique sur la thermodynamique et la mécanique quantique. Ils enrichissent des modèles déjà abordés et en introduisent de nouveaux tant à l'échelle microscopique que macroscopique : modèle quantique des atomes et des molécules, modèles de réacteurs ouverts, etc.

Tout au long des deux années, la formation en chimie privilégie la capacité de l'étudiant·e à raisonner, à prévoir et à transposer ses connaissances dans des situations nouvelles ou sur des espèces proches de celles étudiées, plutôt que sa capacité à restituer, à reproduire. Ainsi les programmes sont structurés autour des outils du raisonnement que sont les théories et les modèles de comportement macroscopique ou microscopique et non pas autour d'une présentation encyclopédique, systématique, des espèces chimiques et des réactions associées.

Il s'agit de montrer que la chimie est une science au sein de laquelle la dialectique entre savoirs et méthodes permet d'aborder des situations nouvelles et de construire de nouvelles connaissances en chimie mais aussi aux interfaces avec la biologie, la physique, les géosciences. Ainsi formés en chimie, les futur·es ingénieur·es ou chercheur·es scientifiques pourront être acteurs de l'innovation, que ce soit dans le cadre de la recherche, du développement et de la production industrielle pour relever les défis sociétaux et environnementaux à venir.

L'ordre de présentation des contenus proposé n'est pas nécessairement celui qui doit être adopté par l'enseignant·e qui dispose de toute liberté pour effectuer des choix et établir sa propre progression annuelle dont le seul objectif reste de permettre l'acquisition par tous les étudiant·es de l'ensemble des capacités exigibles. Un travail en collaboration avec l'enseignant·e de physique est vivement recommandé afin de favoriser les apprentissages sur les domaines communs abordés dans les deux disciplines. Par ailleurs, les contenus thématiques précisent les concepts et les

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021

modèles à étudier : l'enseignant·e les aborde à partir de problématiques authentiques et les illustre par des applications concrètes et motivantes.

1. **Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamique et cinétique**
   1.1. Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques
   1.2. Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques
   1.3. Procédés industriels continus : aspects cinétiques et thermodynamiques
   1.4. Changements de phase de corps purs et de mélanges binaires
   1.5. Thermodynamique et cinétique des transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction

2. **Constitution de la matière : modélisation quantique et réactivité**
   2.1. Orbitales atomiques
   2.2. Orbitales moléculaires et réactivité
   2.3. Constitution et réactivité des complexes

3. **Transformations de la matière en chimie organique**
   3.1. Conversion de groupes caractéristiques
   3.2. Création de liaisons carbone-carbone

1. Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamique et cinétique

Au laboratoire et dans l'industrie, l'innovation comme l'optimisation des techniques et des procédés de synthèse ou de séparation s'appuient sur des fondements thermodynamiques et cinétiques. La thermodynamique notamment permet de prévoir si la transformation envisagée est possible ou non et de trouver d'éventuelles pistes d'augmentation du rendement en faisant évoluer l'état d'équilibre final du système. Elle permet aussi d'appréhender les propriétés physico-chimiques des mélanges et d'envisager une voie d'accès aux corps purs.

Les objectifs de cette partie sont les suivants :
- appliquer les deux principes de la thermodynamique à la transformation physico-chimique ;
- aborder les changements d'échelle opérés dans les procédés industriels avec les transformations et effets thermiques mis en jeu dans des réacteurs continus ;
- utiliser les diagrammes isobares de mélanges binaires pour interpréter les techniques de séparation ;
- appliquer les notions de thermodynamique et de cinétique aux réactions d'oxydo-réduction mises en jeu dans les piles et les électrolyseurs.

À travers les contenus et les capacités exigibles, sont développées des compétences qui pourront être, par la suite, valorisées, consolidées ou réinvesties, parmi lesquelles :
- faire preuve de rigueur dans la définition et la description d'un système physico-chimique ;
- modéliser un système réel ;
- distinguer modélisation d'une transformation (réaction et écriture de l'équation de réaction) et description quantitative de l'évolution d'un système prenant en compte les conditions expérimentales choisies pour réaliser la transformation ;
- établir un bilan thermique ;
- confronter des grandeurs calculées ou tabulées à des mesures expérimentales ;
- pratiquer un raisonnement qualitatif ou quantitatif à partir de représentations graphiques.

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

1.1. Premier principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques

L'étude des transferts thermiques, abordée en première année dans le cadre du cours de physique relatif à la transformation du corps pur, est ici généralisée aux transformations physico-chimiques isobares. Les enthalpies standard de réaction sont considérées comme indépendantes de la température.
Les notions et contenus sont illustrés à travers des applications liées à la vie quotidienne (contenu calorique des aliments, PCI et PCS des carburants, etc.), à la recherche (apports des techniques calorimétriques modernes, etc.) ou au domaine industriel. Un prolongement est proposé dans le cadre de l'étude thermique au sein des réacteurs continus dans la partie portant sur les procédés industriels.

Notions et contenus	Capacités exigibles
État standard. Enthalpie standard de réaction. Loi de Hess. État standard de référence d'un élément, enthalpie standard de formation. Enthalpie standard de dissociation de liaison.	Déterminer une enthalpie standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques.
Effets thermiques lors d'une transformation monobare : - transfert thermique associé à la transformation chimique monobare monotherme ; - variation de température lors d'une transformation monobare et adiabatique.	Prévoir le sens et calculer la valeur du transfert thermique entre un système, siège d'une transformation physico-chimique monobare et monotherme, et le milieu extérieur. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique, monobare et adiabatique. **Capacité numérique** : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, l'évolution temporelle de la température pour un système siège d'une transformation adiabatique modélisée par une seule réaction chimique dont les caractéristiques cinétiques et l'enthalpie standard de réaction sont données. **Déterminer une enthalpie standard de réaction**.

1.2. Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques

Le critère d'évolution spontanée d'un système, utilisé dès la première année en chimie, est démontré par application du second principe de la thermodynamique introduit en physique en première année. On adopte pour les potentiels chimiques une expression générale : $\mu_i=\mu_i^{réf}+RT\times\ln(a_i)$ qui fait référence aux activités a_i introduites en première année. L'influence de la pression sur le potentiel chimique d'une espèce en phase condensée est illustrée à travers le phénomène d'osmose.
Les transformations physico-chimiques envisagées sont des transformations isobares. Pour le calcul des grandeurs standard de réaction, les enthalpies et entropies standard de réaction sont supposées indépendantes de la température. Les capacités numériques abordées en PCSI pour déterminer l'état final d'un système dont la transformation est modélisée par une ou deux réactions peuvent être réactivées.

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

En première année, la relation d'Arrhenius a permis de modéliser, au niveau macroscopique, l'évolution de la constante de vitesse d'une réaction chimique avec la température et a introduit la notion d'énergie d'activation qui suggère qu'un système doit surmonter une barrière énergétique pour réagir ; cette modélisation empirique n'a nécessité aucune connaissance microscopique sur l'évolution du système et sur le mécanisme réactionnel. La théorie du complexe activé (état de transition) repose sur un modèle microscopique (dont les hypothèses ne sont pas abordées) et permet de relier les propriétés d'un système réactif à la constante de vitesse de réaction à travers la relation d'Eyring (non démontrée) dont l'expression est analogue à celle de la relation d'Arrhenius. La constante de vitesse est ainsi reliée aux enthalpie et entropie standard d'activation, définies en considérant les différences de ces grandeurs entre état de transition et état réactif.

Problématiques, illustrations et applications sont choisies dans le domaine industriel (optimisation d'une synthèse, traitement d'une eau par procédés osmotiques, etc.), en biologie (ATP et réactions couplées, respiration, etc.), et en géosciences (sédimentation, concrétions calcaires, etc.), mais aussi au niveau du laboratoire.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Identités thermodynamiques ; potentiel chimique. Entropie, entropie molaire standard absolue. Enthalpie libre.	Écrire les identités thermodynamiques pour les fonctions U, H et G. Distinguer et justifier le caractère intensif ou extensif des grandeurs physiques utilisées. Interpréter qualitativement une variation d'entropie en termes de nombre de micro-états accessibles.
Potentiel chimique dans le cas modèle des gaz parfaits : $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT\times\ln(p_i/p^\circ)$ Potentiel chimique $\mu_i = \mu_i^{réf} + RT\times\ln a_i$ dans les cas modèles de : - espèces chimiques en phase condensée en mélange idéal ; - solutés infiniment dilués. Influence de la pression sur $\mu_i^{réf}$ pour des espèces en phase condensée.	Établir l'expression du potentiel chimique dans le cas modèle des gaz parfaits purs. Utiliser le potentiel chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant une espèce chimique dans plusieurs phases. Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques. Déterminer une variation d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie entre deux états du système chimique.
Osmose, pression osmotique d'une solution.	Utiliser le potentiel chimique pour interpréter le transfert d'un solvant au travers d'une membrane. Relier la pression osmotique à la différence de potentiel chimique du solvant dans les deux phases.
Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction ; grandeurs standard associées. Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction. Équilibre physico-chimique. Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de van't Hoff.	Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Relier enthalpie libre de réaction et création d'entropie lors d'une transformation d'un système physico-chimique. Prévoir le sens d'évolution d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

Relation entre enthalpie libre de réaction, constante thermodynamique d'équilibre et quotient de réaction.	Déterminer une grandeur standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques et de la loi de Hess. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque. Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques. **Capacité numérique :** tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction.
Nombre de degrés de liberté d'un système physico-chimique à l'équilibre ; variance.	Reconnaître si une grandeur intensive est ou non un facteur d'équilibre. Dénombrer les degrés de liberté d'un système à l'équilibre et interpréter le résultat.
Enthalpie libre standard d'activation, enthalpie standard d'activation, entropie standard d'activation.	Déterminer une enthalpie standard ou une entropie standard d'activation à partir de données cinétiques, la relation d'Eyring étant fournie. Relier l'entropie standard d'activation aux contraintes dans l'état de transition. Interpréter l'action d'un catalyseur à l'aide de données sur les enthalpies et entropies standard d'activation.

1.3. Procédés industriels continus : aspects cinétiques et thermodynamiques

Les transformations chimiques de la matière réalisées au laboratoire mettent en jeu de faibles quantités de matière et sont conduites en réacteur fermé. À l'échelle industrielle, les transformations mettent en jeu des quantités de matière beaucoup plus élevées et sont souvent conduites en réacteur ouvert pour assurer un fonctionnement continu.
Les chimistes peuvent être amenés à transposer à l'échelle industrielle un protocole élaboré au laboratoire.
L'objectif de cette partie est un réinvestissement de connaissances acquises en cinétique et en thermodynamique dans le cadre d'une initiation aux bilans de matière et aux bilans thermiques effectués sur des réacteurs ouverts continus.
L'étude des opérations unitaires s'inscrit dans le prolongement de la mécanique des fluides en physique, et, en chimie, de la cinétique en réacteur fermé et de la thermodynamique, domaines qui sont à la base du génie des procédés et de la technologie chimique.
Les modèles de réacteurs continus idéaux étudiés sont transposables aux réacteurs microfluidiques, mais également en biologie et en géosciences.
Sensibiliser les étudiant·es aux enjeux spécifiques du secteur industriel est un élément majeur de leur formation. Des procédés chimiques innovants s'imposent pour développer des techniques et des appareils adaptés permettant d'obtenir des rendements supérieurs à ceux des procédés conventionnels, tout en limitant leurs impacts environnementaux, en mettant au point des procédés

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

plus sûrs, moins consommateurs d'énergie, de matières premières et de solvants et également moins polluants.

Notions et contenus	Capacités exigibles
D'un protocole de laboratoire à un procédé industriel	
Opérations unitaires d'un procédé. Procédés discontinus. Procédés continus en régime stationnaire : débit de matière en masse et en quantité de matière, bilan de matière.	Exploiter un schéma de procédé légendé. Identifier un procédé continu ou discontinu. Effectuer un bilan de matière global ou sur une seule espèce pour une opération unitaire d'un procédé continu de caractéristiques données.
Cinétique de transformations en réacteur chimique ouvert	
Modèle du réacteur parfaitement agité continu en régime stationnaire dans le cas d'un écoulement de débits en volume égaux à l'entrée et à la sortie ; dimensionnement du réacteur. Taux de conversion d'un réactif. Temps de passage.	Effectuer un bilan de matière pour un réacteur parfaitement agité continu. Relier le taux de conversion du réactif au temps de passage pour une transformation modélisée par une réaction de loi de vitesse donnée. Estimer le dimensionnement d'un réacteur parfaitement agité continu pour un taux de conversion et un débit de matière donnés.
Modèle du réacteur chimique en écoulement piston isotherme en régime stationnaire dans le cas de débits en volume égaux à l'entrée et à la sortie du réacteur ; dimensionnement du réacteur.	Établir un bilan de matière pour un réacteur en écoulement piston. Relier le taux de conversion en sortie d'un réacteur en écoulement piston et le temps de passage pour une transformation modélisée par une loi de vitesse d'ordre 1. Estimer le dimensionnement d'un réacteur en écoulement piston pour un taux de conversion et un débit de matière donné.
Étude thermique d'un réacteur chimique ouvert	
Bilan énergétique sur un réacteur parfaitement agité continu en régime stationnaire dans le cas de débits en volume égaux à l'entrée et à la sortie. Sécurité des réacteurs : flux thermique et régulation de température.	Effectuer un bilan énergétique sur un réacteur parfaitement agité continu en régime stationnaire. Déterminer la température de fonctionnement d'un réacteur parfaitement agité continu de caractéristiques données dans l'hypothèse d'une transformation adiabatique. Déterminer le flux thermique échangé par un réacteur parfaitement agité dans des conditions de fonctionnement données. **Capacité numérique :** à l'aide d'un langage de programmation, déterminer le(s) point(s) de fonctionnement (température et taux de conversion) d'un réacteur parfaitement agité continu siège d'une transformation modélisée par une réaction unique et en discuter la stabilité.

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

1.4. Changements de phase de corps purs et de mélanges binaires

L'étude des changements de phase de corps purs et de mélanges binaires s'effectue à l'aide de diagrammes isobares construits à partir des courbes d'analyse thermique ou fournis. Les tracés théoriques ne sont pas attendus. Ces diagrammes sont utilisés pour interpréter les techniques de distillations.

L'enseignant·e choisit des exemples concrets relatifs à des problématiques rencontrées au laboratoire et à des procédés industriels.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Corps pur, mélange, système binaire, fractions molaire et massique. Miscibilité totale, partielle ou nulle.	Convertir des fractions molaires en fractions massiques dans le cas de systèmes binaires et inversement. Interpréter la miscibilité à l'échelle microscopique par les interactions entre entités. Citer la température comme facteur d'influence de la miscibilité.
Diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur : - avec miscibilité totale à l'état liquide, - avec miscibilité nulle à l'état liquide, - avec miscibilité partielle à l'état liquide. Théorème des moments chimiques.	Construire un diagramme isobare d'équilibre entre phases d'un mélange binaire à partir d'informations relatives aux courbes d'analyse thermique. Décrire les caractéristiques des mélanges homoazéotropes, hétéroazéotropes. Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre entre phases, pour une composition en fraction molaire ou massique donnée : - tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique en indiquant le nombre de degrés de liberté du système sur chaque partie de la courbe ; - déterminer les températures de début et de fin de changement d'état ; - déterminer la composition des phases en présence à une température fixée ainsi que les quantités de matière ou les masses dans chaque phase. Déterminer la solubilité d'une des espèces chimiques du système binaire dans l'autre à partir du diagramme binaire.
Distillations.	Interpréter une distillation simple, une hydrodistillation, une distillation fractionnée, à l'aide des diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur. **Mettre en œuvre une distillation fractionnée ou une hydrodistillation à la pression atmosphérique.**

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

1.5. Thermodynamique et cinétique des transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction

L'importance des systèmes électrochimiques se manifeste dans la diversité de leurs applications : accumulateurs et procédés d'électrosynthèse mettent en jeu la conversion d'énergie électrique en énergie chimique, des capteurs électrochimiques sont utilisés dans l'analyse de l'eau, de l'air ou d'effluents, la protection contre la corrosion est un enjeu sociétal important, etc.
L'étude thermodynamique et cinétique des réactions d'oxydo-réduction développée dans cette partie se fonde sur les acquis de cinétique chimique et sur l'étude des réactions d'oxydo-réduction et des piles débutée en première année, ainsi que sur la partie de thermodynamique chimique de seconde année.
L'approche de l'électrochimie proposée ici privilégie les raisonnements qualitatifs et les aspects expérimentaux, plutôt que les développements théoriques et mathématisés. Les courbes courant-potentiel, dont le tracé est proposé en capacité expérimentale, sont un outil essentiel dans la compréhension et la modélisation des systèmes électrochimiques. L'étude d'une électrolyse complète les capacités expérimentales sur les piles développées en première année.
L'écart entre le potentiel d'une électrode et son potentiel d'équilibre est appelé surpotentiel plutôt que surtension pour des raisons pédagogiques, en cohérence avec le vocabulaire anglo-saxon correspondant.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction	
Relation entre enthalpie libre de réaction et potentiels de Nernst des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction.	Citer et exploiter la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels de Nernst des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction.
Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standard des couples impliqués.	Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples mis en jeu. Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydo-réduction à partir de données thermodynamiques (constantes d'équilibre, potentiels standard).
Approche thermodynamique du fonctionnement d'une pile électrochimique.	Relier tension à vide d'une pile et enthalpie libre de réaction. Décrire et expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique à partir de données sur sa constitution et de tables de potentiels standard.
Étude cinétique des réactions d'oxydo-réduction	
Courbes courant-potentiel sur une électrode en régime stationnaire : - surpotentiel, - systèmes rapides et systèmes lents, - nature de l'électrode, - courant limite de diffusion, - vagues successives, - domaine d'inertie électrochimique du solvant.	Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant. Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion. Relier, qualitativement ou quantitativement, l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif, au nombre d'électrons échangés et à la surface immergée de l'électrode.

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

Notions et contenus	Capacités exigibles
	Tracer l'allure de courbes courant-potentiel à partir de données fournies. Identifier les paramètres d'influence du domaine d'inertie électrochimique du solvant.
Utilisation des courbes courant-potentiel Transformations spontanées : - notion de potentiel mixte, - fonctionnement d'une pile électrochimique.	**Tracer et utiliser des courbes courant-potentiel.** Reconnaitre une transformation spontanée et étudier qualitativement sa vitesse à partir de courbes courant-potentiel données. Utiliser les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide. Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile.
Transformations forcées : électrolyse, recharge d'un accumulateur.	**Mettre en œuvre une électrolyse.** Utiliser les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un dispositif siège d'une électrolyse et prévoir la valeur de la tension minimale à imposer. Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier la nécessité : - de purifier une solution électrolytique avant l'électrolyse, - de choisir les électrodes permettant de réaliser l'électrolyse voulue. Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié. Déterminer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse. Citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif siège d'une électrolyse.
Stockage et conversion d'énergie chimique.	Identifier piles, électrolyseurs et accumulateurs comme des dispositifs mettant en jeu des conversions entre énergie chimique et énergie électrique.

2. Constitution de la matière : modélisation quantique et réactivité

La catalyse par les complexes des métaux de transition trouve de très nombreuses applications comme par exemple la réaction de Heck en chimie fine, la carbonylation du méthanol en chimie industrielle, les processus de respiration et de photosynthèse en chimie du vivant. Elle s'inscrit dans la démarche vertueuse de la chimie éco-responsable et permet notamment des synthèses dans des conditions douces. La compréhension de ces systèmes catalytiques nécessite l'analyse de la structure électronique des complexes par l'utilisation des orbitales atomiques et moléculaires.

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

Ces nouveaux modèles de description de la matière à l'échelle microscopique complètent la description des entités moléculaires abordée en première année, en s'appuyant sur la notion de fonction d'onde introduite dans le programme de physique de PCSI. L'objectif de cette description microscopique est l'interprétation et la prévision de la réactivité dans le cadre de l'approximation des orbitales frontalières.

Les objectifs de cette partie sont les suivants :

- construire des diagrammes d'orbitales moléculaires ou les interpréter en vue de la prévision de la réactivité d'une entité chimique ;
- interpréter des propriétés des complexes de métaux de transition et l'utilisation de ces complexes comme catalyseurs ou éléments structurants.

2.1. Orbitales atomiques

La modélisation quantique de l'atome a été abordée en première année dans le cadre du cours de physique au travers des concepts de fonction d'onde et de quantification de l'énergie, ainsi que du modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène. Ces premiers éléments sont ici réinvestis pour construire le modèle quantique de l'atome d'hydrogène et des atomes polyélectroniques. Aucune détermination d'expression analytique d'une fonction d'onde n'est attendue.
Cette partie est par ailleurs l'occasion de relier la construction du tableau périodique des éléments, utilisé depuis le lycée, à la modélisation quantique de l'atome et de compléter la description de l'organisation de cet outil essentiel pour les chimistes.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Fonctions d'onde électroniques ψ de l'atome d'hydrogène. Nombres quantiques n, l, m_l, m_s. Énergie et rayon associés à une fonction d'onde.	Interpréter $\lvert\psi\rvert^2$ comme la densité de probabilité de présence d'un électron en un point et la relier à la densité de charge. Prévoir qualitativement, pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes, l'évolution du rayon et de l'énergie associés à une fonction d'onde en fonction du nombre quantique principal.
Orbitales des atomes polyélectroniques, représentation schématique. Configuration électronique d'un atome et d'un ion monoatomique. Électrons de cœur et de valence.	Dessiner l'allure des orbitales atomiques s et p. Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion à l'état fondamental. Déterminer le nombre d'électrons non appariés d'un atome dans son état fondamental.
Notion qualitative de charge effective. Électronégativité. Rayon d'une orbitale atomique, polarisabilité.	Relier qualitativement le rayon associé à une orbitale atomique à la charge effective. Relier qualitativement l'énergie associée à une orbitale atomique à l'électronégativité de l'atome. Relier qualitativement le rayon associé aux orbitales de valence d'un atome à sa polarisabilité.
Architecture du tableau périodique des éléments. Organisation par blocs.	Relier la position d'un élément dans le tableau périodique à la configuration électronique de l'atome associé dans son état fondamental.

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

	Situer dans le tableau les familles suivantes : métaux alcalins et alcalino-terreux, halogènes et gaz nobles.

2.2. Orbitales moléculaires et réactivité

La construction des diagrammes d'orbitales moléculaires est limitée aux cas des molécules diatomiques A_2 ou AB, sans mélange d'orbitales s et p. En revanche, les diagrammes d'interaction impliquant trois orbitales ou plus ne sont pas à construire mais sont fournis à l'étudiant·e qui doit pouvoir les interpréter : remplissage des niveaux, identification des orbitales frontalières HO et BV, analyse du caractère liant, antiliant ou non liant d'une orbitale moléculaire.

De même, la construction des diagrammes d'orbitales moléculaires de systèmes plus complexes est hors programme ; l'étudiant·e interprète ces diagrammes à partir des propriétés de deux fragments en interaction dont les orbitales sont fournies.

Dans le but de disposer de modèles simples applicables en chimie organique, l'approximation des orbitales frontalières permet de prévoir la réactivité électrophile ou nucléophile des entités mises en jeu ; ce modèle complète l'étude de l'addition nucléophile et de la substitution nucléophile abordées en première année. Ces orbitales peuvent être obtenues grâce à des logiciels ou à partir de bases de données.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Construction des orbitales moléculaires Méthode de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques. Interaction de deux orbitales atomiques sur deux centres : - recouvrement ; - orbitales liante, antiliante, non liante ; - énergie d'une orbitale moléculaire ; - orbitale σ, orbitale π ; - représentation conventionnelle d'une orbitale moléculaire par schématisation graphique de la combinaison linéaire des orbitales atomiques. Interaction d'orbitales de fragments. Diagramme d'orbitales moléculaires : occupation des niveaux, orbitales frontalières haute occupée et basse vacante, cas des entités radicalaires. Ordre de liaison dans les molécules diatomiques.	Identifier les conditions d'interaction de deux orbitales atomiques : recouvrement et critère énergétique. Construire des orbitales moléculaires de molécules diatomiques par interaction d'orbitales atomiques du même type (s-s, p-p). Reconnaître le caractère liant, antiliant, non liant d'une orbitale moléculaire à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité. Identifier la symétrie σ ou π d'une orbitale moléculaire à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité. Proposer une représentation conventionnelle d'une orbitale moléculaire tenant compte d'une éventuelle dissymétrie du système. Justifier la dissymétrie d'une orbitale moléculaire obtenue par interaction d'orbitales atomiques centrées sur des atomes d'éléments différents. Prévoir ou interpréter l'ordre énergétique des orbitales moléculaires et établir qualitativement un diagramme énergétique d'orbitales d'une molécule diatomique. Justifier l'existence d'interactions entre orbitales de fragment en termes de recouvrement ou d'écart d'énergie.

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

	Décrire l'occupation des niveaux d'un diagramme d'orbitales moléculaires. Identifier les orbitales frontalières à partir d'un diagramme d'orbitales moléculaires de valence fourni. Interpréter un diagramme d'orbitales moléculaires obtenu par interaction des orbitales de deux fragments, fournies. Relier, dans une molécule diatomique, l'évolution des caractéristiques de la liaison à l'évolution de l'ordre de liaison.
Prévision de la réactivité Approximation des orbitales frontalières.	Utiliser les orbitales frontalières pour prévoir la réactivité nucléophile ou électrophile d'une entité (molécule ou ion). Interpréter l'addition nucléophile sur le groupe carbonyle et la substitution nucléophile en termes d'interactions frontalières. Comparer la réactivité de deux entités à l'aide des orbitales frontalières.

2.3. Constitution et réactivité des complexes

L'étude de la structure des complexes est limitée à l'interprétation de la liaison entre l'atome central et le ligand par l'interaction entre une orbitale d d'une entité du bloc d et une orbitale d'un ligand σ-donneur ou d'un ligand ayant des effets π, par une démarche identique à celle développée dans la partie « Orbitales moléculaires et réactivité ». Les représentations des orbitales d ne sont pas exigibles et doivent être fournies. La construction complète du diagramme d'orbitales moléculaires d'un complexe et la levée partielle de dégénérescence des orbitales d sont hors-programme.

Les complexes constituent des systèmes très importants à la fois dans le domaine industriel où ils interviennent dans les procédés de séparation, de dépollution et en catalyse, ainsi que dans celui du vivant au travers des métalloenzymes intervenant dans des processus biologiques. L'étude de la stabilité des complexes prolonge la partie du programme de première année sur les transformations chimiques en solution aqueuse et permet un réinvestissement des capacités correspondantes : utilisation de données thermodynamiques, prévision de l'état final d'un système modélisé par une seule réaction, interprétation d'observations. Elle permet aussi la mise en œuvre de concepts de thermodynamique, d'oxydo-réduction et de chimie orbitalaire.

Pour l'étude de la stabilité des complexes en solution aqueuse, les équations des réactions correspondant aux formations et dissociations ne sont pas exigibles et sont fournies. Les transformations abordées sont modélisées par une seule réaction : les problématiques liées à des phénomènes de complexations successives sont donc hors-programme.

Les complexes peuvent être utilisés comme catalyseurs, par exemple pour des hydrogénations et des polymérisations. Aucun cycle catalytique n'est exigible, mais les étapes d'un cycle fourni doivent être reconnues par l'étudiant·e. Le formalisme de Green est hors-programme.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Structure des complexes	Reconnaitre le(s) site(s) de coordination d'un

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021

Modélisation de la liaison dans un complexe entre une entité du bloc *d* et un ligand σ-donneur intervenant par une seule orbitale.	ligand à partir d'un schéma de Lewis. Établir qualitativement le diagramme d'interaction entre une orbitale d'une entité du bloc *d* et une orbitale d'un ligand σ-donneur. Prévoir qualitativement l'influence de l'énergie de l'orbitale de l'entité du bloc *d* sur la stabilisation des électrons du ligand par la complexation.
Stabilité des complexes métalliques en solution aqueuse Constantes de formation et de dissociation. Diagramme de prédominance en fonction de p*L*.   <

d'élimination réductrice, d'insertion et d'élimination ; - catalyseurs et précurseurs de catalyseur. Hydrogénation en catalyse homogène. Polymérisation des alcènes par coordination.	Reconnaître la nature d'une étape dans un cycle catalytique. Proposer un ou des produits plausibles d'une étape d'un cycle dont les réactifs sont donnés. Identifier la nature des étapes intervenant lors de l'hydrogénation en catalyse homogène et de la polymérisation des alcènes par coordination, les cycles catalytiques étant fournis. Proposer une structure pour la macromolécule vinylique linéaire obtenue par polymérisation d'un alcène donné. Déterminer la structure de l'alcène permettant de synthétiser une macromolécule vinylique linéaire donnée.

3. Transformations de la matière en chimie organique

Médicaments, produits phytosanitaires, matériaux polymères de synthèse aussi différents que les latex de peinture ou les boucliers thermiques des véhicules spatiaux : ces synthèses en chimie fine ou en productions de fort tonnage découlent d'une démarche d'ingénierie moléculaire s'appuyant entre autres sur les apports de la chimie organique. L'élaboration, l'identification et la caractérisation des structures et la prévision de la réactivité des entités relèvent de méthodes fondamentales dont les principes sont abordés dans les programmes de chimie des deux années.

Le programme de seconde année s'inscrit dans la continuité de celui de première année et poursuit les objectifs suivants :

- s'approprier la logique de la synthèse organique grâce aux compléments de formation relatifs aux conversions de groupes caractéristiques et à la création de liaison carbone-carbone ;
- consolider et compléter les connaissances des mécanismes fondamentaux et les capacités relatives à leur écriture à l'aide du formalisme des flèches courbes et des orbitales moléculaires.

L'enseignement de la chimie organique s'appuie sur les connaissances et capacités nouvellement acquises en thermodynamique et cinétique chimiques et exploite les modèles orbitalaires de description des structures et de la réactivité, introduits dans la partie « Constitution de la matière : modélisation quantique et réactivité ». L'utilisation des orbitales frontalières permet la prévision des géométries d'approche des réactifs et, dans le cas où l'évolution du système est sous contrôle frontalier, la prévision de la structure du produit majoritaire dans la transformation. Les orbitales moléculaires sont systématiquement fournies aux étudiant·es. Le tableau à la fin de ce préambule et précédant le paragraphe 3.1, comporte des notions et capacités exigibles transversales et communes à toutes les transformations abordées dans les parties 3.1 et 3.2.

L'approche retenue privilégie l'aspect mécanistique et la stratégie de synthèse et non une présentation monographique, ceci afin de favoriser le raisonnement et la transférabilité dans des situations analogues, mais l'enseignant·e dispose de sa liberté pédagogique pour construire la progression de son choix.

Le programme de seconde année poursuit la volonté du programme de première année d'amener les étudiant·es à conduire une véritable réflexion sur la stratégie de synthèse : identification des groupes caractéristiques mis en jeu, analyse de la réactivité comparée des entités, interprétation de la nature et de l'ordre des étapes mises en œuvre dans le cas d'une synthèse multi-étapes, analyse des choix expérimentaux.

L'élaboration d'une synthèse multi-étapes par les étudiant·es eux-mêmes peut se faire en autonomie à l'aide d'une banque de réactions fournie ou à l'aide des réactions qui figurent explicitement au

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021

programme. Les réactions indiquées dans la colonne de gauche doivent être connues et seuls les mécanismes explicitement inscrits sont exigibles et doivent pouvoir être écrits sans information supplémentaire. Pour ce qui concerne les propriétés acido-basiques, une table de pK_a sera systématiquement fournie.

Le cours et les activités s'appuient sur des exemples issus aussi bien des domaines de la chimie fine, de la chimie du vivant et de la chimie industrielle et permettent une sensibilisation aux principes de la chimie éco-responsable.À travers les capacités et contenus exigibles, sont développées des compétences générales qui pourront par la suite être réinvesties, consolidées et valorisées, parmi lesquelles :

- choisir le ou les modèle(s) pertinent(s) de description géométrique, électronique ou orbitalaire d'une entité pour rendre compte de sa réactivité ;
- utiliser des modèles de prédiction de l'évolution du système dans le cadre des transformations proposées ;
- pratiquer un raisonnement par analogie (analyse de réactivités et écriture de mécanismes) ;
- proposer une stratégie de synthèse à l'aide d'une banque de réactions ou des réactions au programme.

Notions et contenus	**Capacités exigibles**
Familles fonctionnelles en chimie organique.	Identifier dans une entité donnée les familles fonctionnelles suivantes : alcène, alcyne, halogénoalcane, alcool, ester sulfonique, 1,2-diol, éther-oxyde, époxyde, hémiacétal, acétal, amine, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amide, chlorure d'acyle, anhydride d'acide.
Aspects thermodynamiques et cinétiques des transformations de la matière en chimie organique.	Discuter des aspects thermodynamiques et cinétiques des transformations effectuées à l'aide de données tabulées et de résultats expérimentaux.
Sites électrophiles et nucléophiles des réactifs.	Identifier les sites électrophiles et nucléophiles des réactifs à l'aide de leurs structures de Lewis ou de leurs orbitales frontalières.
Modélisation de la géométrie des approches des réactifs.	Prévoir ou justifier la géométrie privilégiée d'approche de réactifs à partir de leurs orbitales frontalières fournies.
Synthèses organiques au laboratoire.	**Conduire des synthèses, des purifications, des caractérisations et des analyses de la pureté de produits à l'aide de protocoles donnés.** **Proposer ou adapter un protocole expérimental permettant de réaliser une synthèse organique à partir de données fournies.** **Analyser et justifier les choix expérimentaux dans une synthèse organique.**

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

3.1. Conversion de groupes caractéristiques

Notions et contenus	Capacités exigibles
Additions électrophiles sur les doubles liaisons carbone-carbone	
Hydratation en milieu acide : conditions expérimentales, régiosélectivité, réactivité comparée des alcènes, mécanisme limite.	Prévoir ou justifier la régiosélectivité de l'hydratation à l'aide de la stabilité des carbocations intermédiaires.
Hydroboration d'une double liaison carbone-carbone terminale par le borane : régiosélectivité, mécanisme limite de l'addition du borane sur l'alcène ; hydrolyse oxydante.	Prévoir ou justifier la régiosélectivité de l'hydroboration à l'aide des effets stériques.
Additions nucléophiles suivies du départ d'un nucléofuge	
De l'acide carboxylique aux amides et aux esters. Activation *ex situ* du groupe carboxyle sous forme d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide. Activation *in situ* du groupe carboxyle par protonation. Autres activations du groupe carboxyle : utilisation d'une banque de réactions. Synthèse des esters à partir des acides carboxyliques, des chlorures d'acyle et des anhydrides d'acide : aspects cinétiques et thermodynamiques, mécanismes limites. Synthèse des amides à partir des acides carboxyliques, des chlorures d'acyle et des anhydrides d'acide : aspects cinétiques et thermodynamiques, mécanismes limites.	Comparer les réactivités électrophiles des acides carboxyliques, chlorures d'acyle, anhydrides d'acide, esters, amides, les aptitudes nucléofuges des groupes partants dans les molécules correspondantes et en déduire l'importance de l'activation du groupe carboxyle. Proposer et/ou analyser, le cas échéant à partir d'une banque de réactions fournie, différents moyens d'activation d'un groupe carboxyle. Expliquer comment obtenir un bon rendement de synthèse d'un ester à partir d'un alcool primaire ou secondaire et d'un acide carboxylique, selon la méthode d'activation choisie et les conditions expérimentales. Justifier le choix des conditions expérimentales retenues pour la synthèse des amides.
Des amides ou esters à l'acide carboxylique. Hydrolyses en milieu acide et en milieu basique des esters et des amides : conditions expérimentales, mécanismes.	Justifier le choix des conditions opératoires d'hydrolyse.
Utilisation de la synthèse d'amides ou d'esters pour la protection des groupes carboxyle, amino ou hydroxyle.	Reconnaître ou justifier la nécessité de protéger un groupe carboxyle, amino ou hydroxyle dans le cadre d'une stratégie de synthèse. Proposer ou justifier des conditions de protection ou de déprotection d'un groupe carboxyle, amino ou hydroxyle à partir d'une banque de réactions fournie.

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

Notions et contenus	Capacités exigibles
Synthèse de polyesters et de polyamides à partir de diacides carboxyliques.	Proposer des réactifs permettant de synthétiser un polyester ou un polyamide donné. Représenter le polyester ou le polyamide obtenu par polymérisation de monomères donnés. Justifier les choix expérimentaux effectués dans un protocole donné de synthèse de polyester ou de polyamide.
Structure primaire des peptides et protéines : acides α-aminés, liaison peptidique.	Identifier un peptide ou une protéine comme un enchaînement d'unités issues d'acides α-aminés (aucune structure ou nomenclature d'acides α-aminés n'est exigible). Identifier les chaînes latérales dans des acides α-aminés, des peptides ou des protéines fournis.
Conversion de groupes caractéristiques par des réactions d'oxydo-réduction	
Hydrogénation des doubles et triples liaisons carbone-carbone en catalyse hétérogène, aspects stéréochimiques.	Identifier les différents types d'interactions entre le catalyseur hétérogène et les réactifs.
Époxydation directe par un peroxyacide ; réactivité comparée des alcènes. Ouverture des époxydes en milieu basique : mécanisme, élaboration de diols par addition anti.	Discuter de la régiosélectivité de l'époxydation sur un polyène. Justifier la régiosélectivité et la stéréosélectivité de l'ouverture d'un époxyde par un nucléophile, en l'absence d'activation par un acide de Lewis ou de Bronsted.
De l'ester à l'aldéhyde ou à l'alcool primaire ; mécanisme schématique de la réduction des esters.	Interpréter la réduction d'un ester en alcool primaire en assimilant le réactif à un ion hydrure nucléophile. Identifier le produit de réduction d'un ester par un hydrure complexe, à l'aide de données fournies (chimiques et/ou spectroscopiques). Reconnaître ou proposer dans une stratégie de synthèse la conversion entre un ester et un aldéhyde ou un alcool primaire.

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

3.2. Création de liaisons carbone-carbone

Notions et contenus	Capacités exigibles
Réaction de Diels-Alder Diastéréosélectivité, stéréospécificité, régiosélectivité, influence de la structure des réactifs sur la vitesse de la transformation (règle d'Alder). Réaction de rétro-Diels-Alder.	Identifier les interactions orbitalaires mises en jeu entre les réactifs. Interpréter les résultats cinétiques, stéréochimiques et la régiosélectivité d'une réaction de Diels-Alder sous contrôle cinétique.
Réactivité nucléophile des énolates Équilibre de tautomérie céto-énolique. Acidité d'un aldéhyde ou d'une cétone. Généralisation à d'autres espèces énolisables.	Représenter le(s) énol(s) isomère(s) d'une espèce énolisable. Identifier un énol et représenter l'aldéhyde ou la cétone dont il est l'isomère. Représenter la base conjuguée d'une espèce énolisable et justifier sa stabilité à l'aide du formalisme de la mésomérie. Proposer ou justifier le choix d'une base permettant de déprotoner une espèce énolisable, les valeurs des pK_a étant fournies.
C-alkylation en position α d'un groupe carbonyle de cétone : mécanisme limite, régiosélectivité de l'alkylation des énolates.	Justifier la réactivité nucléophile ambidente de l'énolate dans le formalisme de la mésomérie ou par l'analyse de ses orbitales frontalières. Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et interpréter la régiosélectivité de l'alkylation de l'énolate.
Aldolisation non dirigée : mécanisme en milieu basique aqueux ou alcoolique. Aldolisation croisée dirigée avec déprotonation totale préalable : mécanisme, intérêt synthétique.	Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant d'obtenir un aldol, un cétol, un α-énal, une α-énone. Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les meilleures conditions expérimentales de préparation d'un aldol (d'un cétol) issu d'une aldolisation croisée. Justifier par la compétition avec l'aldolisation l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.
Crotonisation : déshydratation de l'aldol (cétol) en présence d'une base, mécanisme $E1_{cb}$, régiosélectivité.	Justifier la régiosélectivité de la crotonisation en présence d'une base.
Réaction de Michael sur une α-énone ; mécanisme.	Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs et interpréter la régiosélectivité de la réaction de Michael. Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant de réaliser une addition de Michael sur une α-énone.
Utilisation des organomagnésiens en synthèse	

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

Notions et contenus	Capacités exigibles
Synthèse des alcools par action des organomagnésiens sur les époxydes et les esters, mécanismes.	Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs de la synthèse magnésienne d'un alcool.

Annexe 1 : liste de matériel

Cette liste regroupe le matériel que les étudiant·es doivent savoir utiliser avec, le cas échéant, l'aide d'une notice simplifiée fournie sous forme de version papier ou numérique. Une utilisation de matériel hors de cette liste lors d'épreuves d'évaluation n'est pas exclue, mais elle doit obligatoirement s'accompagner d'une introduction guidée suffisamment détaillée.

- Verrerie classique de chimie analytique : burettes, pipettes jaugées et graduées, fioles jaugées, erlenmeyers, béchers, etc.
- Matériel classique de chimie organique, rodée ou non rodée : ballons, ampoule de coulée (isobare ou non), réfrigérant, dispositifs de chauffage ou de refroidissement (bain-marie, bain froid, chauffe-ballon, agitateur magnétique chauffant, etc.), dispositifs d'agitation, colonne à distiller, ampoule à décanter, matériel de filtration sous pression atmosphérique et sous pression réduite, appareil de Dean-Stark.
- Évaporateur rotatif
- Matériel de chromatographie sur couche mince
- Lampe UV
- Banc de Kofler
- Réfractomètre
- Spectrophotomètre UV-visible
- pH-mètre et électrodes de mesure
- Voltmètre et électrodes
- Ampèremètre
- Conductimètre et cellule de mesure
- Polarimètre
- Thermomètre
- Balance de précision

Annexe 2 : outils mathématiques

L'utilisation d'outils mathématiques est indispensable en chimie. La capacité à mettre en œuvre de manière autonome certains de ces outils mathématiques dans le cadre des activités relevant de la chimie fait partie des compétences exigibles. Le tableau ci-dessous explicite ces outils ainsi que le niveau de maîtrise attendu, mais tous ces outils n'ont pas vocation à être mis en œuvre en chimie. Cependant les situations dont la gestion manuelle ne relèverait que de la technicité seront traitées à l'aide d'outils numériques (calculatrices, logiciels de calcul numérique ou formel).

Outils mathématiques	Capacités exigibles
1. Équations algébriques	
Système linéaire de n équations à p inconnues.	Identifier les variables (inconnues) nécessaires à la modélisation du problème sous forme d'un système d'équations linéaires. Donner l'expression formelle des solutions dans le seul cas n = p = 2. Utiliser des outils numériques ou de calcul formel dans les autres cas.
Équation non linéaire.	Représenter graphiquement une équation de la forme f(x) = g(x).

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

	Interpréter graphiquement la ou les solutions. Dans le cas général, résoudre à l'aide d'un outil numérique ou de calcul formel.
2. Équations différentielles	
Équations différentielles linéaires à coefficients constants. Équations différentielles linéaires du premier ordre à coefficients constants : y' + ay = f(x).	Identifier l'ordre. Mettre l'équation sous forme canonique. Trouver la solution générale de l'équation sans second membre : « équation homogène».
Autres équations différentielles d'ordre 1.	Résoudre numériquement l'équation différentielle avec un outil fourni. Séparer les variables d'une équation du premier ordre à variables séparables. Faire le lien entre les conditions initiales et la représentation graphique de la solution correspondante.
3. Fonctions	
Fonctions usuelles.	Exponentielle, logarithmes népérien et décimal, cosinus, sinus, tangente, puissance réelle.
Dérivée. Notation dx/dt. Développements limités.	Utiliser la formule de Taylor à l'ordre un ou deux ; interpréter graphiquement. Connaître et utiliser les développements limités à l'ordre 1 des fonctions $(1 + x)^{\alpha}$, e^{x}, ln(1 + x) et sin(x), et à l'ordre 2 de la fonction cos(x).
Primitive et intégrale.	Interpréter l'intégrale comme une somme de contributions infinitésimales, en lien avec la méthode des rectangles en mathématiques.
Représentation graphique d'une fonction.	Utiliser un grapheur pour tracer une courbe d'équation y = f(x) donnée. Déterminer un comportement asymptotique ; rechercher un extremum local. Utiliser des échelles logarithmiques ; identifier une loi de puissance à une droite en échelle log-log.
4. Géométrie	
Vecteurs et système de coordonnées.	Exprimer les coordonnées d'un vecteur dans une base orthonormée d'un espace de dimension inférieure ou égale à 3. Utiliser les systèmes de coordonnées cartésiennes, cylindriques et sphériques.
Projection d'un vecteur et produit scalaire.	Interpréter géométriquement le produit scalaire et connaître son expression en fonction des coordonnées dans une base orthonormée. Utiliser la bilinéarité et le caractère symétrique du produit scalaire.
Transformations géométriques.	Utiliser les symétries par rapport à un plan, à un point, les translations et les rotations de l'espace.
Courbes planes.	Reconnaître l'équation cartésienne d'une droite, d'un cercle, d'une branche d'hyperbole, d'une parabole.
Longueurs, aires et volumes classiques.	Connaître les expressions du périmètre d'un cercle, de l'aire d'un disque, de l'aire d'une

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

	sphère, du volume d'une boule, du volume d'un cylindre, du volume d'un parallélépipède.
Barycentre d'un système de points.	Connaître la définition du barycentre. Utiliser son associativité. Exploiter les symétries pour prévoir la position du barycentre d'un système homogène.
5. Trigonométrie	
Angle orienté.	Définir une convention d'orientation des angles d'un plan (euclidien) et lire des angles orientés.
Fonctions cosinus, sinus et tangente.	Utiliser le cercle trigonométrique et l'interprétation géométrique des fonctions cosinus, sinus et tangente comme aide-mémoire : relation $\cos^2 x + \sin^2 x = 1$, relations entre fonctions trigonométriques et toutes relations du type $\cos(\pi \pm x)$ et $\cos\left(\frac{\pi}{2} \pm x\right)$, parités, périodicité, valeurs des fonctions pour les angles usuels. Connaître les formules d'addition et de duplication des cosinus et sinus ; utiliser un formulaire dans les autres cas.

Annexe 3 : outils numériques

La prise en compte de capacités de codage en langage Python incluant l'utilisation de fonctions extraites de diverses bibliothèques dans la formation des étudiant·es vise à une meilleure appréhension des principes mis en œuvre par les différents logiciels de traitement des données dont l'utilisation est par ailleurs toujours recommandée et à mobiliser ces capacités dans un contexte concret, celui de la physique-chimie. Cette formation par le codage permet également de développer des capacités utiles à la physique-chimie comme le raisonnement, la logique ou la décomposition d'un problème complexe en étapes plus simples.

Outils numériques	Capacités exigibles
1. Outils graphiques	
Représentation graphique d'un nuage de points.	Utiliser les fonctions de base de la bibliothèque **matplotlib** pour représenter un nuage de points et rendre le graphe exploitable (présence d'une légende, choix des échelles…).
Représentation graphique d'une fonction.	Utiliser les fonctions de base de la bibliothèque **matplotlib** pour tracer la courbe représentative d'une fonction et rendre le graphe exploitable (présence d'une légende, choix des échelles…).
2. Équations algébriques	
Résolution d'une équation algébrique ou d'une équation transcendante : méthode dichotomique.	Déterminer, en s'appuyant sur une représentation graphique, un intervalle adapté à la recherche numérique d'une racine par la méthode dichotomique. Écrire un programme mettant en œuvre la méthode dichotomique afin de résoudre une équation avec une précision donnée. Utiliser les fonctions **bisect** ou **newton** de la bibliothèque **scipy.optimize** (leurs spécifications étant fournies).

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

Systèmes linéaires de n équations indépendantes à n inconnues.	Définir les matrices A et B adaptées à la représentation matricielle AX = B du système à résoudre. Utiliser la fonction **solve** de la bibliothèque **numpy.linalg** (sa spécification étant fournie).
3. Intégration – Dérivation	
Calcul approché du nombre dérivé d'une fonction en un point.	Utiliser un schéma numérique centré ou décentré pour déterminer une valeur approchée du nombre dérivé d'une fonction en un point.
4. Équations différentielles	
Équations différentielles d'ordre 1.	Écrire un programme mettant en œuvre la méthode d'Euler explicite afin de résoudre une équation différentielle d'ordre 1 ou un système d'équations différentielles.
5. Statistiques	
Variable aléatoire.	Utiliser les fonctions de base des bibliothèques **random** et/ou **numpy** (leurs spécifications étant fournies) pour réaliser des tirages d'une variable aléatoire. Utiliser la fonction **hist** de la bibliothèque **matplotlib.pyplot** (sa spécification étant fournie) pour représenter les résultats d'un ensemble de tirages d'une variable aléatoire. Déterminer la moyenne et l'écart-type d'un ensemble de tirages d'une variable aléatoire.
Régression linéaire.	Utiliser la fonction **polyfit** de la bibliothèque numpy (sa spécification étant fournie) pour exploiter des données. Utiliser la fonction **random.normal** de la bibliothèque numpy (sa spécification étant fournie) pour simuler un processus aléatoire.

© Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, 2021
http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr