

Programme de Chimie

Préparation Technologique et mathématiques physique

1. Première Année MP & T

CHARGE HORAIRE = 2 H/Semaine (cours : 1H ; T.D. 30mn ; T.P. : 30mn)

ATOMISTIQUE :

PROGRAMME	COMMENTAIRES
<p>1) <u>CONSTITUANTS DE L'ATOME :</u></p> <p><i>électron , proton , neutron , quark . Numéro atomique et nombre de masse . Isotopes.</i></p>	<p><i>On se contentera de rappels brefs . Ces notions ont été largement développées au niveau de l'enseignement secondaire.</i></p>
<p>2) <u>LES PHOTONS :</u></p> <p><i>Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (séries de Lyman ,Balmer et Paschen).</i></p> <p><i>Présentation de la relation de Rydberg.</i></p>	<p><i>On se limitera à la description du spectre.</i></p>
<p>3) <u>THEORIE DE BOHR :</u></p> <p><i>Systèmes hydrogéoïdes .</i></p> <p>Application : <i>Définition et calcul de l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogéoïdes.</i></p>	<p><i>La théorie Bohr doit être tres brièvement présentée. Le but est de montrer la quantification de l'énergie d'un système</i></p>
<p>4) <u>L'ATOME D'HYDROGENE EN</u></p>	

MECANIQUE ONDULATOIRE :

- Nature ondulatoire de la matière,
- Présentation de l'équation d'onde de Schrödinger. Notions de fonction d'onde $\Psi(r, \theta, \varphi)$, de probabilité de présence de l'électron et d'orbitale atomique. Nombres n , l , m , et s (nombre de spin).

5) ATOMES A PLUSIEURS ELECTRONS :

- Configuration électronique des éléments atomiques et règles de remplissage des orbitales atomiques (principe de Pauli, principe de stabilité ou règle de Klechkowsky et règle de Hund)
- Approximations de Slater : Principe et calcul de l'énergie d'un atome polyélectronique appartenant aux quatre premières périodes.

6) CLASSIFICATION PERIODIQUE DES

ELEMENTS ATOMIQUES :

- Description du tableau périodique.
- Evolution des propriétés dans le tableau : énergie d'ionisation, affinité électronique,

hydrogénoïde.

On présentera l'hypothèse de Broglie

On énoncera l'équation de Schrödinger sans l'établir. On utilisera une démarche descriptive et

progressive pour présenter les différentes notions.

Ainsi, la fonction d'onde $\Psi(r, \theta, \varphi)$ sera introduite comme solution de l'équation de Schrödinger dont la résolution mathématique est hors programme.

On présentera les "anomalies" des structures électroniques $ns^2(n-1)d^4$ et $ns^2(n-1)d^9$

Seule la classification en 18 colonnes

<p><i>électronégativité , rayon atomique , rayon ionique.</i></p>	<p><i>recommandée par l'IUPAC (1989) sera présentée.</i></p> <p><i>On mettra en évidence les analogies dans les périodes et les colonnes , y compris pour les séries des éléments de transition .</i></p> <p><i>On signalera l'existence des échelles d'électro-</i></p> <p><i>négativité de Pauling et de Mulliken.</i></p>
<p>Horaire total réservé à l'atomistique = 10 heures</p> <p>soit 7 semaines (1 H cours + 30mn T.D.)</p>	

LIAISON CHIMIQUE :

PROGRAMME	COMMENTAIRES
<p><u>1) STRUCTURE DE LEWIS : REGLE DE L'OCTET :</u></p> <p><i>Apports et insuffisances de la théorie de Lewis.</i></p> <p><u>2) LIAISON COVALENTE DELOCALISE :</u></p> <p><u>MESOMERIE ET RESONANCE</u></p> <p>-</p> <p><u>3) PREVISION DE LA GEOMETRIE DES MOLECULES PAR LA METHODE VSEPR.</u></p> <p>-</p>	<p><i>La règle des 18 électrons sera présentée comme une extension de la règle de l'octet à partir de la 4^{ème} période.</i></p> <p><i>On traitera les exemples de O₃, SO₂, NO₃⁻</i></p> <p><i>CO₃²⁻, C₆H₆</i></p> <p><i>On se limitera aux coordinences inférieures ou égales à six . Traiter des exemples de molécules où tous les doublets sont liants et des exemples de molécules possédant à la</i></p>

<p>-</p> <p><u>4) LIAISONS COVALENTES POLAIRES</u></p> <p><u>MOMENT DIPOLAIRE . CARACTERE</u></p> <p><u>IONIQUE PARTIEL</u></p>	<p><i>fois des doublets liants et non liants.</i></p> <p><i>On insistera sur la relation entre le moment dipolaire d'une molécule et sa configuration spatiale.</i></p>
<p align="center">Horaire total réservé aux liaisons chimiques = 6 heures</p> <p align="center">soit 4 semaines (1H cours + 30 mn T.D.)</p>	

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE :

PROGRAMME	COMMENTAIRES
------------------	---------------------

1) LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE ET SES

APPLICATIONS :

a - Notions générales : Systèmes , état d'un système (variables d'état : extensives et intensives).

Système en équilibre - système en évolution (transformations réversible et irréversible)

b - Notions de chaleur et de travail :

** Notion de chaleur :*

** Notion de travail*

c - Le premier principe de la thermodynamique :

** Notion de fonction d'état .*

** Enoncé du premier principe .*

d - Applications :

** Transformation physico-chimique*

** Enthalpie d'une transformation physico - chimique.*

** Relation entre $\Delta_r H (Qp)$ et $\Delta_r U (Qv)$*

d'une réaction chimique . Première

On se limitera aux définitions de ces différentes notions .

** Chaleur de transformation à pression constante et à volume constant. Capacités calorifiques et chaleurs massiques c_p et c_v .*

** Travail réversible et irréversible d'une transformation isotherme de gaz parfait.*

La différentielle totale exacte (expression mathé-

matique et propriétés).

L'énergie interne est une fonction d'état

$$(dU = \delta W + \delta Q ; \Delta U = W + Q)$$

Cas d'une transformation isotherme de gaz parfait.

Cas d'une réaction chimique : équation bilan ,

avancement de réaction ξ , grandeur de réaction.

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right) \Delta_r U$$

Cas d'une réaction chimique $\Delta_r H$

Horaire réservé 12 heures

soit 8 semaines (1H cours + 30 mn T.D.)

5) LES EQUILIBRES D'OXYDO -

REDUCTION :

a - Couple Redox -Nombre d'oxydation .

Réaction d'oxydo - réduction.

b - Potentiel d'électrode : Formule de Nernst

*c - F.é.m. d'une pile et convention de la
présentation des piles.*

d - Différents types d'électrodes.

Rappels brefs

*La démonstration de la formule de Nernst est
hors programme.*

*L'exemple de la pile Daniell sera présenté en
travaux pratiques , ainsi d'ailleurs que les
titrages potentiométriques.*

*électrode en métal actif , électrode inerte ,
électrode à gaz , électrode métal - sel
insoluble.*

Horaire réservé = 4 H 30mn

soit 3 semaines (1H cours + 30 mn T.D.)

CINETIQUE CHIMIQUE :

PROGRAMME

COMMENTAIRES

3) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

±

ENERGIE D'ACTIVATION :

- Loi d'Arrhénius

- Théorie du complexe activé . catalyse

Cette partie du cours sera illustrée par une manipulation pratique (exemple = étude de la

réaction persulfate-iodure).

On présentera la relation d'Arrhénius liant la constante de vitesse à la température et on définira par la même occasion la notion d'énergie

d'activation .

On se contentera de décrire le profil

(ou diagramme) énergétique de la réaction , en

mettant en exergue la notion de catalyseur comme moyen d'abaisser la barrière énergétique correspondant à l'énergie d'activation .

Horaire réservé = 6 heures

soit 4 semaines (1H cours + 30 mn T.D.)

2. Deuxième Année MP & T

charge horaire 2 H /semaine : cours = 1 H ; T.D = 0 h 30 ; T.P. = 0 h 30

Première Partie : THERMODYNAMIQUE

PROGRAMME

COMMENTAIRES

1- Notion de potentiel chimique :

a- Définition du potentiel chimique :

Expression de l'enthalpie libre en fonction des potentiels chimiques .

Relation de Gibbs - Duhem.

b - Expression du potentiel chimique :

- Cas d'un gaz parfait en mélange idéal.

- Cas d'un constituant d'un mélange condensé idéal

- Cas d'un constituant soluté d'une solution diluée idéale.

- Etat standard .

- Notion d'activité chimique

- Loi de Raoult .

2- Equilibre chimique en système fermé :

a - Affinité chimique : Définition , critères thermodynamiques d'évolution d'un système.

b - Présentation de la loi d'action de masse à partir des activités chimiques.

Le potentiel chimique sera introduit à partir de l'expression différentielle de l'enthalpie comme

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

étant , cas particulier d'une grandeur molaire partielle.

La loi de Raoult sera démontrée en utilisant les potentiels chimiques . La loi de Henry est hors programme.

On prendra l'exemple d'un équilibre chimique hétérogène (exemple = grillage de la blende pour l'obtention de ZnO).

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

c - Définition de la constante d'équilibre thermodynamique K° .

d - Expression de l'affinité chimique en fonction de la constante d'équilibre thermodynamique.

e - Variation de la constante d'équilibre avec la température : relation de Vant'Hoff.

f - Lois de déplacements des équilibres : influence de la température , de la pression , de l'introduction d'un constituant chimiquement actif et d'un constituant chimiquement inactif.

g - Variance . Facteurs d'équilibre (Température , pression , fraction molaire).

3 - Equilibres de phases :

a - Diagramme d'état d'un corps pur.

b - Equilibres de phases liquide-vapeur

$$A(T) = A^\circ(T) -RTL\pi$$

La formule de Gibbs est donnée sans démonstration.

Le diagramme d'un corps pur sera étudié brièvement On établira les équations $P = f(t)$ relatives aux équilibres de vaporisation et de sublimation et on expliquera la signification du point triple et du point critique. On prendra comme

exemples l'eau et CO_2 .

On étudiera les diagrammes isotherme et

dans le cas des mélanges binaires.

c - Systèmes binaires liquide -liquide

*d - Interférences des diagrammes liquide
liquide et liquide-vapeur.*

*isobare dans le cas d'une miscibilité totale à
l'état liquide.*

*On établira le diagramme isotherme dans le cas
d'un mélange idéal et on citera les exemples de
diagrammes avec azéotropes (ΔH mélange
positif*

et négatif).

*On présentera les diagrammes isobares avec ou
sans azéotropes.*

*On citera les cas des miscibilités totale , nulle
ou*

*partielle. Trois exemples seront donnés dans ce
dernier cas (eau-isobutanol , eau -triéthylamine
, eau - nicotine).*

*Travaux pratiques = le diagramme eau - phénol
sera étudié à cette occasion . On établira la
règle des moments chimiques et on
l'appliquera.*

*On présentera les cas des miscibilités totale ,
partielle on nulle à l'état liquide.*

Horaire réservé = 18 Heures

soit 12 semaines (1 H de cours ; 0H30 T.D.

Deuxième Partie : Les Matériaux inorganiques

PROGRAMME

COMMENTAIRES

1- Architecture de la matière condensée :

a - L'état solide cristallin .

b - Interprétation de la cohésion des cristaux.

c - Définitions élémentaires de la structure cristalline.

Du désordre à l'ordre : les liquides , les composés

amorphes (verres) et les cristaux. Propriétés générales des cristaux (tenue mécanique , texture,

symétrie...).

On présentera les différents types de liaisons

responsables de la cohésion des cristaux = liaisons

métalliques, covalente et ionique ainsi que les liaisons intermoléculaires (liaison de Van Der Waals et liaison hydrogène).

On donnera l'exemple du carbone graphite et on insistera sur son caractère intermédiaire et sur ses propriétés spécifiques.

On insistera sur la propriété essentielle de la structure cristalline : la symétrie . On présentera les

principales opérations de symétrie illustrées par des exemples de molécules.

On présentera les notions fondamentales de la structure cristalline : les noueds , les rangées et les

plans réticulaires (indices de Miller).

On introduira les systèmes et les réseaux cristallins

les notions de motifs et de mailles.

Remarque : la connaissance des quatorze réseaux de

Bravais n'est pas exigible.

Travaux pratiques :

a- On reviendra sur les familles de plans réticulaires et sur les paramètres définissant

Horaire réservé = 13 heures 30 mn

soit 9 semaines (1 h cours ; 0h 30 mn de T.D.

2- Les Matériaux métalliques :

a - Construction et utilisation des diagrammes

d'Ellingham

b - Construction et utilisation des diagrammes potentiel - p H.

Il s'agit de montrer l'importance du pH dans certaines réactions d'oxydo-réduction , d'où l'expression du potentiel d'électrode d'un couple Ox/Red en fonction du pH. Allure générale du

diagramme E-pH et zone de prédominance de chaque espèce.

Exemples : *On construira les diagrammes E-pH*

relatifs au zinc et au fer en établissant à chaque

fois l'équation des droites frontières entre les diverses espèces.

Travaux pratiques :

*** Il s'agit de montrer la relation entre la demi-réaction qui a lieu au niveau d'une électrode et**

le potentiel de cette électrode (équation de Nernst).

*** On prendra comme exemples les diagrammes potentiel -pH du zinc , du fer et de l'eau**

(H_2O / H_2 et O_2 / H_2O)

*** Il s'agit de prévoir les réactions thermo-**

dynamiquement possibles entre l'eau et le fer d'une part et entre une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène et le fer d'autre part.

** Utilisation du zinc pour la protection contre*

la corrosion du fer. On étudiera les aspects ther-

modynamique (diagramme E-pH), cinétique

(courbe intensité potentiel) ainsi que les diverses applications : galvanisation , anodes sacrificielles, électrozingage.

Horaire réservé = 7 heures 30 mn

soit 5 semaines (1 h cours ; 0 H 30 T.D.)