

PROGRAMME DE CHIMIE DE 2^{ème} ANNEE DE LA VOIE PHYSIQUE CHIMIE (PC)

I. OBJECTIFS DE FORMATION

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

Un autre objectif est de faire prendre conscience aux étudiants que la chimie participe au développement d'autres disciplines scientifiques, comme la physique et les sciences de la vie et de la Terre. Chaque fois que cela est possible, on présente des applications industrielles ou pratiques des notions abordées.

Cet enseignement vise à faire acquérir des connaissances et des savoir-faire tant expérimentaux que théoriques afin que les futurs ingénieurs, chercheurs ou enseignants soient formés à une véritable attitude scientifique. Les spécificités de cette démarche (approche expérimentale, raisonnement qualitatif ou par analogie, modélisation non mathématique) seront soulignées.

II. PROGRAMME

• Préambule

Le programme de chimie de la filière Physique et Chimie comporte conjointement celui de la classe de seconde année, fixé par le présent texte, et celui de la classe de première année PCSI, fixé par l'arrêté du 10 juin 2003, publié au B.O. hors série du 28 août 2003, volume 10-2 annexe 11.

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

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

- un axe expérimental important qui met en jeu les techniques de base et les outils de modélisation et de simulation ;
- un axe conceptuel qui permet d'acquérir les notions théoriques de base ;
- un axe orienté vers les applications qui présente ou illustre les concepts et notions fondamentaux dans le domaine des matériaux et de la synthèse organique.

La démarche expérimentale qui s'inscrit dans la continuité du cycle terminal du lycée, doit être privilégiée. La réflexion sur les phénomènes doit primer sur tout excès de calcul et de formalisme. Les exercices qui ne font place qu'à l'application des mathématiques doivent être bannis. Les travaux pratiques sont un des temps forts de cet enseignement.

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

Le programme, dans son approche théorique, est soigneusement articulé et abondamment commenté.

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

D'une manière générale, l'évaluation des savoir-faire expérimentaux est une nécessité compte tenu des objectifs.

Les connaissances exigibles sont strictement limitées par le programme et ses commentaires.

PROGRAMME DE CHIMIE DE 2^{ème} ANNEE DE LA VOIE PHYSIQUE CHIMIE (PC)

Programme

Commentaires

I. THERMODYNAMIQUE

I.1 Définition des fonctions d'état G et F

Enthalpie libre G et énergie libre F .
Identités thermodynamiques concernant dH , dF et dG .
Relation de Gibbs-Helmholtz.

Cette partie est développée en liaison avec le programme de physique.

On rappelle l'identité $dU = TdS - PdV$ pour un fluide homogène dans un système fermé de composition fixe sans travail de forces autres que celles de pression extérieure.

I.2 Notion de potentiel chimique

Définition du potentiel chimique d'un corps pur à partir de la fonction G .

Expression de la différentielle de l'enthalpie libre en fonction des variables température, pression et quantité de matière.

Variations du potentiel chimique d'un corps pur avec la pression et la température.

Expression du potentiel chimique d'un composé pur.

La notion d'état standard est introduite à cette occasion : il y a un état standard pour chaque valeur de la température.

Grandeurs molaires partielles.

On peut donner l'exemple des volumes molaires partiels.

Définition du potentiel chimique pour un constituant dans un mélange homogène ou hétérogène.

Expression $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$

Relation $G = \sum n_i \mu_i$

Relation de Gibbs-Duhem.

Expression du potentiel chimique :

- pour un gaz parfait en mélange idéal,
- pour un constituant d'un mélange condensé idéal,
- pour un constituant soluté d'une solution très diluée.

Dans le cas des mélanges, l'expression du potentiel chimique est admise.

Les lois de Raoult et de Henry sont présentées comme des résultats expérimentaux.

Notions d'activité, de coefficient d'activité, de fugacité et de coefficient de fugacité.

Les notions d'activité, de coefficient d'activité, de fugacité et de coefficient de fugacité seront présentées à l'occasion de l'étude des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires d'espèces moléculaires.

Aucune épreuve d'évaluation ne peut porter sur la connaissance des notions d'activité, de coefficient d'activité, de fugacité et de coefficient de fugacité.

Programme

Commentaires

I.3 Grandeurs de réaction

Grandeurs standard de réaction : enthalpie, entropie et On note $\Delta_r Z$ la grandeur de réaction associée à la enthalpie libre standard de réaction ; relation entre ces fonction d'état Z . grandeurs.

Enthalpie standard et enthalpie libre standard de formation.

Entropie molaire standard S^0_m .

Capacité thermique molaire standard à pression constante

$C^0_{p,m}$.

Variation de $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r G^0$ avec la température.

Influence de la température sur les grandeurs standard de réaction ; approximation d'Ellingham.

I.4 Équilibres chimiques

Affinité chimique d'un système : définition, sens d'évolution possible d'un système.

Définition et expression de la constante d'équilibre Par définition de K^0 , $\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$. thermodynamique K^0 .

Expression de l'affinité chimique en fonction de la On peut se limiter à la relation : constante d'équilibre et du produit Q . $A = A^0 - RT \ln Q$.

Variance, facteurs d'équilibre (P , T , x_i).

On démontre la relation de Gibbs du calcul de la variance.

Variation de la constante d'équilibre avec la température ; relation de Van 't Hoff.

Énoncé des lois de déplacement des équilibres : influence Les démonstrations des lois de déplacements de la température, de la pression, de l'introduction d'un d'équilibre sont limitées à l'influence de T et de P pour constituant actif et d'un constituant inactif. les systèmes fermés.

Les cas de rupture d'équilibre sont évoqués en exercice

I.5 Équilibres de phases dans le cas des mélanges binaires

Équilibres liquide/vapeur, étude isobare et étude isotherme, On présente les cas d'azéotropie et d'hétéroazéotropie. miscibilité totale ou nulle à l'état liquide. **Cette étude est complétée en travaux pratiques par celle de la distillation, de l'hydrodistillation ou de l'entraînement à la vapeur d'eau.**

Équilibres solide/liquide, étude isobare, miscibilité totale à Les cas de la miscibilité partielle à l'état solide se l'état liquide, totale ou nulle à l'état solide, eutectiques ; limitent à la lecture de diagrammes. Celle ci est abordée notion de composé défini. à l'occasion d'exercices.

La lecture des diagrammes binaires comportant des composés définis à fusion non congruente et/ou des variétés allotropiques est hors programme.

Théorème des moments chimiques.

Le théorème des moments chimiques n'est exigible que dans le cas d'équilibres diphasés.

II- CHIMIE ORGANIQUE ET SPECTROSCOPIE

Préambule

Les notions de contrôle cinétique et de contrôle thermodynamique d'une réaction chimique sont introduites à partir d'exemples.

L'interprétation de la réactivité à l'aide des orbitales frontières est strictement limitée aux réactions repérées par un astérisque dans les paragraphes II.3. et II.6.

II. 1. Notions de spectroscopie IR et RMN ; détermination de structures.

Les connaissances contenues dans ce paragraphe ne peuvent en aucun cas faire l'objet d'une épreuve d'évaluation à l'écrit comme à l'oral.

Les méthodes présentées doivent être considérées comme des outils indispensables à la détermination des structures moléculaires et sont utilisées tout au long de l'année. Des tables de données (fréquences IR, déplacements chimiques en RMN) sont utilisées pour la détermination de structures simples.

Programme

Commentaires

Principe de la spectroscopie IR : notions qualitatives Les bandes caractéristiques des principaux groupes élémentaires sur les modes normaux de vibration fonctionnels sont présentées.
moléculaire.

Principe de la spectroscopie RMN du proton : notion de déplacement chimique du proton, couplage spin-spin, constante de couplage, intégration.

L'existence du spin nucléaire est admise. On se limite à introduire la RMN comme l'interaction de moments magnétiques classiques avec le champ magnétique externe imposé.

Les équations de Bloch et la précession de Larmor sont strictement hors programme.

Toute notion de diastéréotopie est hors programme.

On se limite à la RMN du proton et aux couplages du premier ordre A_mX_p et AM_mX_p : toute dérive théorique et/ou calculatoire est exclue.

Aucune valeur caractéristique de déplacement chimique ou de constante de couplage n'est exigible.

II. 2. Organométalliques

Les propriétés des organomagnésiens mixtes ont été vues en première année et seront revues dans le cadre de l'étude des aldéhydes et des cétones.

Les propriétés d'autres organométalliques sont abordées dans le même cadre.

Programme

Commentaires

II. 3. Alcènes

*Théorie de Hückel simple : Orbitales Moléculaires (OM) de l'éthène (éthylène), description des systèmes conjugués, application au buta-1,3-diène.	Aucun calcul ne peut être exigé. La construction et l'utilisation des déterminants séculaires ne peuvent faire l'objet d'une question tant à l'écrit qu'à l'oral. Les résultats des calculs de Hückel sont donnés : les élèves doivent savoir les utiliser pour interpréter les résultats classiques de réactivité nucléophile des alcènes. L'approximation des orbitales frontières est introduite à cette occasion.
Hydrogénation avec catalyse hétérogène.	Une représentation schématique du mécanisme est donnée uniquement dans le cas de la <i>syn</i> -hydrogénation. Le cas de la stéréochimie <i>anti</i> n'est pas abordé. L'hydrogénation partielle des alcynes est signalée.
Époxydation par un peroxyacide . Hydrolyses des époxydes : - en milieu acide ; - en milieu basique.	Le mécanisme est hors programme. Dans les deux cas on indique un schéma mécanistique. La régiosélectivité n'est pas abordée dans le cas de l'ouverture en milieu acide.
Syn-dihydroxylation par le tétraoxyde d'osmium.	Le mécanisme est hors programme. On signale que le diol obtenu peut-être coupé par l'ion périodate
Obtention d'un alcool primaire par hydroboration d'un alcène terminal .	On présente un schéma mécanistique.
Ozonolyse.	On rappelle les résultats vus en première année.
*Réaction de Diels-Alder : mécanisme, interactions frontalières.	Les règles de Woodward-Hoffman sont hors programme.

II. 4. Hydrocarbures aromatiques

Aromaticité. Structure géométrique et électronique du benzène.	On se limite à indiquer que l'aromaticité correspond à l'existence de $4n+2$ électrons complètement délocalisés sur un cycle plan. Les OM des aromatiques sont hors programme.
Substitution électrophile aromatique : général, alkylation, acylation, nitration et halogénéation.	Le mécanisme est présenté dans le cas de l'alkylation et de l'acylation, les autres cas ne donnent lieu à aucun développement particulier.
Interprétation de l'orientation d'une seconde substitution dans le cas de l'anisole et du nitrobenzène.	La vitesse relative et la régiosélectivité de ces deux réactions sont interprétées par l'écriture de formules mésomères de l'intermédiaire de Wheland.
Généralisation : orientation d'une seconde substitution sur un dérivé monosubstitué du benzène (règles de Hølemann).	On présente un énoncé sans justification nouvelle.

II. 5. Amines

Les propriétés nucléophiles des amines ont été vues en première année et sont rappelées à l'occasion d'exercices. La synthèse des amides est étudiée en II.7.

Programme

Commentaires

II. 6. Aldéhydes et cétones

Préparation par oxydation des alcools.

*Additions nucléophiles :

- acétalisation en milieu acide (mécanisme) ;

- réduction par le tétrahydroborate de sodium (NaBH_4),
addition d'organomagnésiens mixtes (RMgX).

Notion de tautomérisation : équilibre cétone-énol et aldéhyde-énol.

Réaction en α du groupe carbonyle : formation de l'ion énolate.

Généralisation : obtention d'un carbanion en α d'un groupe π -attracteur.

*Réactions de l'ion énolate :

-aldolisation (mécanisme) ;

-crotonisation (mécanisme en milieu acide, E1 ou E2 ; et en milieu basique, E1cb).

C-alkylation (mécanisme).

Addition conjuguée sur les α -énones : action des organolithiens, des organomagnésiens mixtes et des dialkylcuprates de lithium (R_2CuLi).

Réaction de Wittig.

La réactivité électrophile du groupe carbonyle est présentée à l'aide de la théorie de Hückel dont les résultats sont donnés.

La notion de protection d'un groupe fonctionnel est abordée à propos de l'acétalisation.

Un schéma réactionnel simplifié est donné pour les réactions avec NaBH_4 et RMgX .

L'utilisation des amidures est signalée.

On se limite à justifier la nucléophilie du carbone de l'énolate en donnant aux étudiants les orbitales frontières de ce dernier

La préparation des dérivés lithiés et toute justification de la régiosélectivité sont strictement hors programme.

Cette réaction est seulement présentée comme un outil de synthèse. La stéréochimie de la réaction est hors programme.

II. 7. Acides carboxyliques et dérivés

Synthèse des esters :

- à partir des acides carboxyliques et des alcools (mécanisme) ;

- par réaction des alcools avec un chlorure d'acyle ou un anhydride d'acide (notion d'activation de la fonction acide).

Synthèse des amides par réactions d'amines primaires ou secondaires avec un chlorure d'acyle ou un anhydride d'acide, mécanisme.

L'acidité relative des acides carboxyliques en solution aqueuse est hors programme.

Le mécanisme n'est présenté que pour les alcools primaires.

On donne les bilans de préparation des chlorures d'acyles à partir des acides carboxyliques.

On mentionne l'existence de la liaison peptidique.

Programme	Commentaires
Saponification des esters, mécanisme.	Le mécanisme est hors programme.
Hydrolyse des nitriles et des amides.	Le mécanisme est hors programme.
Réduction des esters en alcool primaire par le tétrahydruroaluminate de lithium.	
Synthèse malonique.	Le mécanisme de la décarboxylation en milieu acide est indiqué.

III. Matériaux

III.1. Structure et organisation de la matière condensée

L'objectif est d'étudier quelques propriétés (nombre de motifs par maille, coordinence, masse volumique, compacité) de structures cristallines simples. On utilise des modèles cristallins ou des représentations obtenues à l'aide de l'outil informatique. On signale que la structure cristalline parfaite est un cas particulier de l'état solide.

1. Systèmes cristallins et cohésion dans les cristaux

État solide : état amorphe, état cristallin. Modèle du cristal parfait.

Ce paragraphe est une introduction. On présente la structure cristalline comme un cas particulier de l'état solide.

Définitions élémentaires sur la structure cristalline : réseau, nœud, maille et motif.

Les réseaux de Bravais ne sont pas au programme.

Systèmes cristallins. Population (nombre de motifs) d'une maille conventionnelle, coordinence, masse volumique et compacité.

Ces notions, introduites avec le minimum de formalisme, sont illustrées au travers des exemples qui suivent.

2. Empilements compacts de sphères identiques

Arrangements {AB} hexagonal compact et {ABC} cubique à faces centrées.

Pour le système hexagonal, on étudie la maille décrite par un prisme droit à base losange.

Sites tétraédriques et octaédriques dans l'assemblage cubique à faces centrées.

Le calcul des dimensions des sites n'est exigible que dans la structure cubique à faces centrées. On peut utiliser un logiciel pour visualiser les sites dans des systèmes plus complexes.

3. Principaux types de cristaux

La classification entre cristaux métalliques, ioniques, covalents et moléculaires est reliée brièvement à la nature de la liaison chimique et à quelques propriétés physiques des solides correspondants sans qu'aucune étude systématique ne soit effectuée à ce sujet.

3.1 Cristaux métalliques

Cristaux compacts (structures cubique compacte et hexagonale compacte) et non compacts (structure cubique centrée).

On étudie en travaux dirigés des exemples d'alliage d'insertion ou de substitution.

Notion de variétés allotropiques.

Caractéristiques physiques macroscopiques de la liaison métallique.

On mentionne les propriétés thermiques et électriques des métaux.

Programme**Commentaires****3.2 Cristaux ioniques**

Description de quatre types de structures dérivées des systèmes cubiques : les types CsCl, NaCl, ZnS (blende) et CaF_2 .

On peut décrire une structure ionique de la manière suivante : les cations viennent occuper des sites du réseau cubique, les anions occupant les nœuds, ou réciproquement.

Définition de la coordinence de l'anion (par rapport au cation) et de la coordinence du cation (par rapport à l'anion).

Relations entre le type structural, la coordinence et les rayons ioniques dans le cas des composés de stœchiométrie 1-1.

On explique que la stabilité de la structure tend à rendre les anions tangents aux cations mais que les ions ne s'interpénètrent pas.

3.3 Cristaux covalents

Diamant.

Graphite.

On se limite, ici, à une description structurale.

3.4 Cristaux moléculaires

Glace (type diamant).

La glace de type diamant est le seul modèle décrit.

On signale l'existence d'autres cristaux moléculaires dans lesquels les forces de Van der Waals interviennent.

III.2 Matériaux métalliques

Lors de l'évaluation, on fournit aux candidats les données thermodynamiques et cinétiques nécessaires pour l'interprétation des phénomènes.

On utilise les courbes intensité-potentiel sans faire appel à la théorie cinétique des réactions électrochimiques.

Lors de l'étude de la corrosion, il est intéressant de montrer, sur quelques exemples très simples, comment on choisit un matériau en fonction des besoins (propriétés d'usage).

Programme**Commentaires****1. Étude de quelques principes d'élaboration des métaux**

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

On ne développe pas la technologie des fours de type haut-fourneau.

Les exemples présentés peuvent être choisis dans la métallurgie du zinc.

Programme**Commentaires**

Construction et utilisation des diagrammes potentiel-pH : application à l'hydrometallurgie (lixiviation, purification, cémentation). Cette étude est développée autour des diagrammes potentiels-pH du zinc, du cuivre et du fer. On insiste plus sur l'utilisation des diagrammes que sur leur construction.

Utilisation des courbes intensité-potentiel : application à la préparation du zinc par électrolyse. On signale l'existence de courants limites de diffusion. Les connaissances contenues dans cette partie ne peuvent faire l'objet d' aucune épreuve d'évaluation .

2. Phénomènes de corrosion

Utilisation du zinc pour la protection contre la corrosion du fer. Cette étude est l'occasion de traiter de la corrosion humide du zinc et du fer en s'aidant des diagrammes potentiel-pH et des courbes intensité-potentiel. On présente diverses applications (galvanisation, anodes sacrificielles, électrozingage).

III.3. Matériaux polymères organiques.

Cet enseignement a pour objectif d'introduire un ensemble de notions relatives à la structure des macromolécules organiques, à leur synthèse et aux propriétés caractéristiques des matériaux polymères. Les deux grandes catégories de réactions de polymérisation sont présentées. Par la suite, deux types de polymérisations en chaîne sont développés et la polymérisation par étapes est abordée en se limitant, pour l'essentiel, au cas de monomères bifonctionnels. Des exemples de polymères courants ainsi préparés sont donnés. Les propriétés physiques et physico-chimiques les plus marquantes des matériaux polymères sont évoquées et interprétées par les spécificités des macromolécules. Les polymérisations de type Ziegler-Natta ou mettant en jeu des métallocènes sont hors programme.

Programme**Commentaires****1. Généralités sur les polymères**

Structure chimique des macromolécules organiques. Définitions de base permettant de décrire cette structure : unité de répétition, degré de polymérisation, chaînes linéaires, ramifiées ou réticulées. Les macromolécules peuvent être présentées comme un cas asymptotique des molécules organiques. Les exemples peuvent être pris dans divers domaines : macromolécules naturelles ou synthétiques.

Notion qualitative de polymolécularité.

Cette notion, qui sera développée ultérieurement, permet de montrer, au cas par cas, que le produit est constitué de molécules qui n'ont pas toutes la même taille.

Définitions : notions de transition vitreuse, semi-cristallinité des polymères, état vitreux, état caoutchoutique.

Ces notions sont abordées de façon purement phénoménologique. La température de transition vitreuse, T_g est présentée comme la température à partir de laquelle le polymère linéaire peut s'écouler. La présence de domaines semi-cristallins éventuels est présentée comme un frein à la mise en forme (qui ne peut intervenir qu'au-dessus de la température de fusion $T_f > T_g$). Les théories de la transition vitreuse et de la cristallisation sont hors programme.

Programme

Commentaires

2. Polymérisations par étapes

Généralités : fonctions réactives et fonctionnalité.

Cette étude s'appuie sur l'exemple d'un polyester, le polyéthylène téréphtalate (PET) et d'un polyamide (nylon 6-6). L'influence de la fonctionnalité des monomères sur le type de structure obtenue, linéaire, ramifiée ou réticulée est discutée.

Mécanisme général.

Cas simple de la polymérisation de deux monomères bifonctionnels AA + BB. On mentionne la possibilité d'obtenir des structures tridimensionnelles à partir de monomères à trois sites réactionnels (exemple des résines glycérophthaliques).

3. Polymérisations en chaîne

Généralités : notion de centres actifs ; deux types de polymérisation en chaîne : polymérisations radicalaires et polymérisations ioniques.

On prend, comme exemples de polymérisation, les synthèses du polystyrène (PS) et du polyéthylène (PE). Les procédés de fabrication sont hors programme. La polymérisation cationique, dont on mentionne l'existence, ne fait l'objet d'aucun développement.

Polymérisation radicalaire : mécanisme général simplifié, vitesse globale de polymérisation, ordres de réaction par rapport à l'amorceur et au monomère.

La terminologie suivante est adoptée : amorçage, propagation et terminaison. L'existence de réactions de transfert peut être mentionnée mais, par souci de simplicité, elles ne sont pas prises en compte dans la cinétique.

Polymérisation anionique : monomères concernés, mécanisme général, vitesse globale de polymérisation, notion de polymères « vivants ».

On souligne le caractère sélectif de la polymérisation anionique qui s'applique à des monomères particuliers. Seul le mécanisme global est présenté dans le cas où les réactions de terminaison sont négligeables. Le mécanisme détaillé impliquant les différentes espèces réactives (paires d'ions et ions libres) est hors programme.

Structure moléculaire des polymères en chaîne :

On souligne, en s'appuyant sur des exemples, quelques conséquences des isoméries sur les propriétés des matériaux polymères. Des exemples peuvent illustrer l'importance de ces notions :

- tacticité ;

- tacticité dans le PS (influence sur T_g et sur la cristallinité),

- isoméries.

- polymérisation 1-2, 3-4 et 1-4 (cis et trans) de l'isoprène.

Principales différences des produits issus des deux types de polymérisation : polymolécularité, caractère « vivant », importance des réactions de transfert.

On indique la faible polymolécularité en anionique et la polymolécularité voisine de 2 en polymérisations radicalaire et par étapes.

4. Diversification des architectures

Copolycondensation.

La discussion est orientée vers l'effet sur les copolymères de différences de réactivité entre les différents monomères en présence.

Copolymérisation en chaîne (copolymère statistique, copolymère à blocs, influence des rapports de réactivité).

Réactions de réticulation.

L'intérêt d'effectuer des greffages ou des réticulations sur des chaînes préformées est esquissé au travers de quelques exemples : polymères en peigne, ABS, caoutchouc réticulé et polyester insaturé.

Programme

Commentaires

5.Relations structure-propriétés

Conformations d'une chaîne flexible isolée dans le vide, notion de pelote statistique.

L'extension du résultat au cas des polymères en masse est purement qualitative. On introduit les notions d'interpénétration de pelotes et d'enchevêtrement. Toute étude thermodynamique quantitative est hors programme.

Solubilité et gonflement, influence de l'architecture.

L'idée à retenir est l'effet des interactions solvant-polymère, limité au phénomène de gonflement soit par une qualité de solvant insuffisante, soit par la présence d'un réseau tridimensionnel. La présentation de la théorie thermodynamique de Flory est hors programme.

Propriétés mécaniques dans les trois cas suivants :

- matériaux thermoplastiques,
- matériaux thermodurcissables,
- élastomères.

La lecture de diagrammes représentant l'influence de la température sur le module d'Young permet de montrer que les propriétés mécaniques sont étroitement liées à la structure moléculaire du polymère.

Travaux pratiques

Préambule

Pour que les étudiants puissent atteindre un bon niveau de connaissance et de savoir-faire expérimentaux, il convient que les sujets de travaux pratiques proposés leur permettent d'acquérir une bonne maîtrise des appareils, des méthodes et des phénomènes au programme et les habituent à les mettre en oeuvre, en faisant preuve d'initiative et d'esprit critique. Les étudiants seront amenés à modéliser le phénomène par une série d'hypothèses, de vérifications expérimentales qui exigent initiative, savoir-faire, rigueur et honnêteté intellectuelle. On doit s'efforcer de développer une bonne faculté d'adaptation à un problème qui peut être nouveau, à condition qu'il soit présenté de façon progressive. La nouveauté peut résider dans le phénomène étudié, dans la méthode particulière ou l'appareillage. Dans ce cadre, la séance doit comporter non seulement la manipulation proprement dite, mais aussi des temps de réflexion, de construction intellectuelle, de retour, d'échanges avec le professeur ou l'examineur.

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

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

L'utilisation de logiciels de simulation permet de compléter les études expérimentales. Cette simulation n'a de sens que si elle est confrontée à l'expérience.

Les séances de travaux pratiques sont établies à partir de la liste in fine. Elles doivent permettre d'évaluer, non seulement le savoir-faire de l'étudiant mais aussi son sens critique, son initiative et son comportement devant les réalités expérimentales. Il peut être proposé d'utiliser un ordinateur en tant qu'assistant ; une procédure simple étant clairement indiquée, aucune connaissance préalable du matériel informatique et des logiciels ne doit être requise de façon à ce que la séance conserve le but unique d'évaluer les capacités en chimie.

Les étudiants ne sont pas censés connaître des méthodes et des appareils autres que ceux figurant dans la liste donnée ci-après. En ce qui concerne les appareils, on ne pourra exiger des étudiants qu'ils ne connaissent plus que leur principe sommaire de fonctionnement.

Par l'importance donnée à ces séances, on souhaite, en particulier, continuer à améliorer dans l'esprit des étudiants, la relation qu'ils ont à faire entre le cours et les travaux pratiques et leur donner le goût des sciences expérimentales, même s'ils n'en découvrent, à ce stade, que quelques-unes des méthodes.

Thèmes et méthodes

Présentation des règles de sécurité au laboratoire.

Vérification de la loi de Beer-Lambert.

Méthodes de titrages volumétriques à l'aide d'indicateurs de fin de réaction.

Tracé et exploitation de courbes de titrage par pH-métrie, conductimétrie et potentiométrie.

Détermination de constantes thermodynamiques en solution aqueuse : constante d'acidité, produit de solubilité, constante de dissociation ou de formation d'un complexe, potentiel standard d'oxydoréduction.

Etude d'une cinétique chimique : recherche de l'ordre d'une réaction et détermination de la constante de vitesse ; influence de la température.

Utilisation de modèles moléculaires et cristallins.

Techniques de la chimie organique :

- préparations simples ;
- séparation et caractérisation par chromatographie sur couches minces ;
- extraction par lavage et décantation ;
- recristallisation et prise de point de fusion ;
- distillation sous pression atmosphérique ;
- hydrodistillation ou entraînement à la vapeur d'eau.

Détermination d'enthalpies de réaction.

Certaines séances de travaux pratiques feront appel à l'utilisation de l'outil informatique :

- pour la saisie et le traitement de données ;
- pour la simulation (thermodynamique, cinétique, spectres IR et RMN) ;
- pour la modélisation moléculaire et la cristallographie.

Utilisation de banques de données.

Liste de matériel nécessaire au fonctionnement des activités expérimentales

Les installations doivent comporter le matériel collectif de sécurité : douche, couverture anti-feu, extincteur, système de lavage des yeux

*Hottes aspirantes ou sorbonnes.

Lunettes, gants, poires d'aspiration.

*Balance électronique.

*Spectrophotomètre UV-visible interfaçable.

Verrerie usuelle : burette, fiole jaugée, pipettes.

*Agitateur magnétique.

*pH-mètre, *conductimètre, *potentiomètre (interfaçables).

*Électrodes (de référence et de mesure).

Capteurs de température et de pression.

*Cellule de conductimétrie.

*Bain thermostaté.

Modèles moléculaires et cristallins.

Poste de chimie organique : chauffage électrique, agitateur magnétique chauffant, réacteur à cols rodés, ampoule de coulée, ampoule à décanter, réfrigérant, trompe à eau, matériels de filtration, évaporateur rotatif.

Montage de distillation sous pression atmosphérique.

Matériel de chromatographie sur couches minces.

*Banc Kofler ou appareil à point de fusion (à tube capillaire).

*Réfractomètre.

*Etuve.

*Ordinateur et imprimante.

Logiciels : de saisie et de traitement de données, de simulation (IR, thermodynamique et cinétique), banque de données informatisées.

Handbooks et Usuels de chimie et de physique.

Tables de fréquences infra-rouge.
Collection de spectres infra-rouge.

* signalent les appareils ou les capteurs dont le principe de fonctionnement n'a pas à être connu de façon approfondie par les étudiants.