



Programmes des classes préparatoires aux Grandes Ecoles

Filière : **scientifique**

Voie : **Technologie, physique, chimie (TPC)**

Discipline : **Chimie**

Seconde année

Programme de chimie de la voie TPC2

Le programme de chimie de la classe de TPC2 s'inscrit dans la continuité du programme de TPC1. Ce programme est conçu pour amener tous les étudiants à poursuivre avec succès un cursus d'ingénieur, de chercheur, d'enseignant, de scientifique, pour éveiller leur curiosité et leur permettre de se former tout au long de la vie.

L'objectif de l'enseignement de chimie est d'abord de développer des compétences propres à la pratique de la démarche scientifique :

- observer et s'approprier une problématique ;
- analyser et modéliser ;
- valider ;
- réaliser et créer.

Cette formation doit aussi développer d'autres compétences dans un cadre scientifique :

- communiquer, à l'écrit et à l'oral ;
- être autonome et faire preuve d'initiative.

Ces compétences sont construites à partir d'un socle de connaissances et de capacités défini par ce programme. Comme celui de première année, ce programme identifie, pour chacun des items, les connaissances scientifiques, mais aussi les savoir-faire, les capacités que les étudiants doivent maîtriser à l'issue de la formation. L'acquisition de ces capacités constitue un objectif prioritaire pour le professeur.

Observer, mesurer, confronter un modèle au réel nécessitent la pratique d'une démarche expérimentale. La formation expérimentale de l'étudiant revêt donc une importance essentielle, au même titre que sa formation théorique. En outre elle donne un sens aux concepts et aux lois introduites. En classe de TPC2, cette formation expérimentale est poursuivie ; elle s'appuie sur les capacités développées en première année, elle les affermit et les complète.

Comprendre, décrire, modéliser, prévoir, nécessitent aussi une solide formation théorique. Celle-là est largement complétée en classe de TPC2. Le professeur s'appuiera sur des exemples concrets afin de lui donner du sens. La diversité des domaines scientifiques abordés ne doit pas masquer à l'étudiant la transversalité des concepts et des méthodes utilisés, que le professeur veillera à souligner. Théorique et expérimentale, la formation de l'étudiant est multiforme et doit être abordée par des voies variées. Ainsi le professeur doit-il rechercher un point d'équilibre entre des approches apparemment distinctes, mais souvent complémentaires : conceptuelle et expérimentale, abstraite et concrète, théorique et appliquée, inductive et déductive, qualitative et quantitative.

L'autonomie de l'étudiant et sa capacité à prendre des initiatives sont développées à travers la pratique d'activités de type « résolution de problèmes », qui visent à apprendre à mobiliser des savoirs et des savoir-faire pour répondre à des questionnements précis. Ces résolutions de problèmes peuvent aussi être de nature expérimentale ; la formation expérimentale vise non seulement à apprendre à l'étudiant à réaliser des mesures ou des expériences selon un protocole fixé, mais aussi à l'amener à proposer lui-même un protocole et à le mettre en œuvre. Cette capacité à proposer un protocole doit être résolument développée au cours de la formation expérimentale.

Dans ce programme comme dans celui de première année, il est proposé au professeur d'aborder certaines notions à partir de l'étude d'un document. L'objectif de cette « approche documentaire » est d'apprendre à l'étudiant à compléter ses connaissances et ses savoir-faire par l'exploitation de ressources et de documents scientifiques variés, ce qu'il aura inévitablement à pratiquer dans la suite de sa formation et de sa vie professionnelle.

La mise en œuvre de la démarche scientifique en physique-chimie fait souvent appel aux mathématiques, tant pour la formulation du modèle que pour en extraire des prédictions. Le professeur

veillera à n'avoir recours à la technicité mathématique que lorsqu'elle s'avère indispensable, et à mettre l'accent sur la compréhension des phénomènes physiques et chimiques. Néanmoins l'étudiant doit savoir utiliser de façon autonome certains outils mathématiques (précisés dans l'appendice « outils mathématiques ») dans le cadre des activités relevant de la chimie.

Enfin, lorsqu'il en aura l'opportunité, le professeur familiarisera l'étudiant à recourir à une approche numérique, qui permet une modélisation plus fine et plus réaliste du réel, par exemple par la prise en compte d'effets non linéaires. C'est l'occasion pour l'étudiant d'exploiter ses capacités concernant l'ingénierie numérique et la simulation qu'il a acquises en première année en informatique et sciences du numérique. Dans ce domaine des démarches collaboratives sont recommandées.

Le programme de chimie de la classe de TPC2 inclut celui de la classe de TPC1, et son organisation est la même :

- Dans la première partie sont décrites les compétences que la pratique de la « **démarche scientifique** » permet de développer pendant les deux années de formation à travers certaines de ses composantes : la démarche expérimentale, la résolution de problèmes et les approches documentaires. Ces compétences et les capacités associées continueront à être exercées et mises en œuvre dans des situations variées tout au long de la deuxième année en s'appuyant sur les autres parties du programme. Les compétences mentionnées dans cette partie tissent des liens transversaux entre les différentes rubriques du programme, contribuant ainsi à souligner l'idée d'une science constituée de domaines interdépendants.
- Dans la deuxième partie, intitulée « **formation expérimentale** », sont décrites les méthodes et les capacités expérimentales que les élèves doivent maîtriser à la fin de l'année scolaire. Elles complètent celles décrites dans la deuxième partie du programme de TPC1, qui restent exigibles, et devront être régulièrement exercées durant la classe de TPC2. Leur mise en œuvre à travers les activités expérimentales doit s'appuyer sur des problématiques concrètes contenant celles identifiées en gras dans la partie « formation disciplinaire ».
- La troisième partie, intitulée « **formation disciplinaire** », décrit les connaissances et capacités associées aux contenus disciplinaires propres à la classe de TPC2. Comme dans le programme de première année, elles sont présentées en deux colonnes : la première colonne décrit les « notions et contenus » ; en regard, la seconde colonne précise les « capacités exigibles » associées dont l'acquisition par les étudiants doit être la priorité du professeur. L'évaluation vise à mesurer le degré de maîtrise du socle ainsi défini et le niveau d'autonomie et d'initiative des étudiants. Lors de la conception des évaluations, on veillera soigneusement à identifier les capacités mobilisées afin d'en élargir le plus possible le spectre.
Certains items de cette partie, **identifiés en caractères gras**, se prêtent particulièrement à une approche expérimentale. Ils doivent être abordés, au choix, à travers des expériences de cours exploitées de manière approfondie et collective, ou lors de séances de travaux pratiques où l'autonomie et l'initiative individuelle de l'étudiant sont davantage privilégiées. D'autres items sont signalés comme devant être abordés au moyen d'une approche numérique ou d'une approche documentaire.
- Deux appendices listent le matériel et les outils mathématiques que les étudiants doivent savoir utiliser de façon autonome dans le cadre des enseignements de chimie en fin de l'année de TPC2. Ils complètent le matériel et les outils mathématiques rencontrés en première année et dont la maîtrise reste nécessaire.

Ce programme indique les objectifs de formation à atteindre en fin d'année pour tous les étudiants. Il ne représente en aucun cas une progression imposée pour chaque semestre. La formation de seconde année est divisée en deux semestres. Toutefois le professeur est ici libre de traiter le programme dans l'ordre qui lui semble le plus adapté à ses étudiants. Dans le cadre de sa liberté pédagogique, le professeur, pédagogue et didacticien, organise son enseignement en respectant trois grands principes directeurs :

- Il doit privilégier la mise en activité des étudiants en évitant le dogmatisme : l'acquisition des connaissances, des capacités et des compétences sera d'autant plus efficace que les étudiants seront acteurs de leur formation. Les supports pédagogiques utilisés doivent notamment

contribuer à la réflexion, la participation et l'autonomie des étudiants. La formation expérimentale, l'approche documentaire, la résolution de problèmes favorisent cette mise en activité.

- Il doit savoir recourir à la mise en contexte des contenus scientifiques : le questionnement scientifique peut être introduit à partir de phénomènes naturels, de procédés ou d'objets technologiques. Lorsque le thème traité s'y prête, le professeur peut le mettre en perspective avec l'histoire des sciences et des techniques, des questions d'actualité ou des débats d'idées.
- Il contribue à la nécessaire mise en cohérence des enseignements scientifiques ; la progression en physique-chimie doit être articulée avec celles mises en œuvre dans les autres disciplines, mathématiques, physique et informatique.

Partie 1 - Démarche scientifique

1. Démarche expérimentale

La chimie est une science à la fois théorique et expérimentale. Ces deux parties de la démarche scientifique s'enrichissant mutuellement, leur intrication est un élément essentiel de son enseignement. C'est la raison pour laquelle ce programme fait une très large place à la méthodologie expérimentale, selon deux axes forts et complémentaires :

- Le premier a trait à la formation expérimentale à laquelle l'intégralité de la deuxième partie est consacrée. Compte tenu de l'important volume horaire dédié aux travaux pratiques, ceux-ci doivent permettre l'acquisition de compétences spécifiques décrites dans cette partie, de capacités dans le domaine de la mesure (réalisation, évaluation de la précision, analyse du résultat...) et des techniques associées. Cette composante importante de la formation d'ingénieur ou de chercheur a vocation à être évaluée de manière appropriée dans l'esprit décrit dans cette partie.

- Le second concerne l'identification, tout au long du programme dans la troisième partie (formation disciplinaire), de problématiques se prêtant particulièrement à une approche expérimentale. Ces items, **identifiés en gras**, doivent être abordés, au choix, à travers des expériences de cours exploitées de manière approfondie et collective, ou lors de séances de travaux pratiques où l'autonomie et l'initiative individuelle de l'étudiant sont davantage privilégiées.

Les expériences de cours et les séances de travaux pratiques, complémentaires, ne répondent donc pas tout à fait aux mêmes objectifs :

- Les expériences de cours doivent susciter un questionnement actif et collectif autour d'une expérience bien choisie permettant de faire évoluer la réflexion théorique et la modélisation, d'aboutir à des lois simplificatrices et unificatrices, de dégager des concepts transversaux entre différents domaines de la chimie.

- Les séances de travaux pratiques doivent permettre, dans une approche contextualisée, suscitée par une problématique clairement identifiée et, chaque fois que cela est possible, transversale, l'acquisition de savoir-faire techniques, de connaissances dans le domaine de la mesure et de l'évaluation de sa précision, d'autonomie dans la mise en œuvre de protocoles simples associés à la mesure des grandeurs physiques les plus souvent mesurées.

La liste de matériel jointe en appendice de ce programme précise le cadre technique dans lequel les étudiants doivent savoir évoluer en autonomie avec une information minimale. Son placement en appendice du programme, et non à l'intérieur de la partie dédiée à la formation expérimentale, est délibéré : il exclut l'organisation de séances de travaux pratiques dédiées à un appareil donné et centrées seulement sur l'acquisition des compétences techniques associées.

Compétences spécifiques mobilisées lors des activités expérimentales

Les activités expérimentales en classe préparatoire aux grandes écoles (CPGE) mobilisent les compétences spécifiques 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.

Les compétences doivent être acquises à l'issue de la formation expérimentale en CPGE, le niveau d'exigence est naturellement à mettre en perspective avec celui des autres parties du programme de la filière concernée. Elles nécessitent d'être régulièrement mobilisées par les élèves et sont évaluées en s'appuyant, par exemple, sur l'utilisation de grilles d'évaluation.

L'ordre de présentation de celles-ci ne préjuge pas d'un ordre de mobilisation de ces compétences lors d'une séance ou d'une séquence. Certaines ne sont d'ailleurs pas propres à la seule méthodologie expérimentale, et s'inscrivent plus largement dans la démarche scientifique, voire toute activité de nature éducative et formatrice (communiquer, autonomie, travail en équipe, etc.).

Compétence	Exemples de capacités associées
S'approprier	<ul style="list-style-type: none"> - rechercher, extraire et organiser l'information en lien avec une situation expérimentale - énoncer une problématique d'approche expérimentale - définir les objectifs correspondants
Analyser	<ul style="list-style-type: none"> - formuler et échanger des hypothèses - proposer une stratégie pour répondre à la problématique - proposer un modèle - choisir, concevoir ou justifier un protocole ou un dispositif expérimental - évaluer l'ordre de grandeur d'un phénomène et de ses variations
Réaliser	<ul style="list-style-type: none"> - mettre en œuvre un protocole - utiliser (avec la notice) le matériel de manière adaptée, en autonomie pour celui de la liste « matériel », avec aide pour tout autre matériel - mettre en œuvre des règles de sécurité adéquates - effectuer des représentations graphiques à partir de données expérimentales
Valider	<ul style="list-style-type: none"> - exploiter des observations, des mesures en identifiant les sources d'erreurs et en estimant les incertitudes - confronter un modèle à des résultats expérimentaux - confirmer ou infirmer une hypothèse, une information - analyser les résultats de manière critique - proposer des améliorations de la démarche ou du modèle
Communiquer	<ul style="list-style-type: none"> - à l'écrit comme à l'oral : <ul style="list-style-type: none"> o présenter les étapes de son travail de manière synthétique, organisée, cohérente et compréhensible o utiliser un vocabulaire scientifique adapté o s'appuyer sur des schémas, des graphes - faire preuve d'écoute, confronter son point de vue
Être autonome, faire preuve d'initiative	<ul style="list-style-type: none"> - travailler seul ou en équipe - solliciter une aide de manière pertinente - s'impliquer, prendre des décisions, anticiper

Concernant la compétence « **Communiquer** », l'aptitude à rédiger un compte-rendu écrit constitue un objectif de la formation. Dans ce cadre, on doit développer les capacités à définir la problématique du questionnement, à décrire les méthodes, en particulier expérimentales, utilisées pour y répondre, à présenter les résultats obtenus et l'exploitation, graphique ou numérique, qui en a été faite, et à analyser les réponses apportées au questionnement initial et leur qualité. Les activités expérimentales sont aussi l'occasion de travailler l'expression orale lors d'un point de situation ou d'une synthèse finale par exemple. Le but est de préparer les élèves de CPGE à la présentation des travaux et projets qu'ils auront à conduire et à exposer au cours de leur formation en école d'ingénieur et, plus généralement, dans le cadre de leur métier de chercheur ou d'ingénieur. L'utilisation d'un cahier de laboratoire, au

sens large du terme en incluant par exemple le numérique, peut constituer un outil efficace d'apprentissage.

La compétence « **Être autonome, faire preuve d'initiative** » est par nature transversale et participe à la définition du niveau de maîtrise des autres compétences. Le recours à des activités s'appuyant sur les questions ouvertes est particulièrement adapté pour former les élèves à l'autonomie et l'initiative.

2. Résolution de problèmes

Dans l'acquisition de l'autonomie, la « résolution de problèmes » est une activité intermédiaire entre l'exercice cadré qui permet de s'exercer à de nouvelles méthodes, et la démarche par projet, pour laquelle le but à atteindre n'est pas explicite. Il s'agit pour l'étudiant de mobiliser ses connaissances, capacités et compétences afin d'aborder une situation dans laquelle il doit atteindre un but bien précis, mais pour laquelle le chemin à suivre n'est pas indiqué. Ce n'est donc pas un « problème ouvert » pour lequel on soumet une situation en demandant « Que se passe-t-il ? ». L'objectif à atteindre doit être clairement donné et le travail porte sur la démarche à suivre, l'obtention du résultat et son regard critique.

La résolution de problèmes permet de se confronter à des situations où plusieurs approches sont possibles, qu'il s'agisse de la méthode mise en œuvre ou du degré de précision recherché. Ces situations se prêtent bien à une résolution progressive pour laquelle un premier modèle permettra d'obtenir rapidement un résultat, qui sera ensuite discuté et amélioré. Cette résolution étagée doit permettre à tous les élèves d'aborder le problème selon leur rythme en s'appuyant sur les compétences qu'ils maîtrisent.

C'est sur la façon d'appréhender une question scientifique, sur le choix raisonné de la méthode de résolution et sur les moyens de vérification qu'est centrée la formation de l'élève lors de la démarche de résolution de problèmes. La résolution de problèmes mobilise les compétences 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.

Compétence	Exemples de capacités associées
S'approprier le problème.	Faire un schéma modèle. Identifier les grandeurs physiques pertinentes, leur attribuer un symbole. Évaluer quantitativement les grandeurs physiques inconnues et non précisées. Relier le problème à une situation modèle connue.
Établir une stratégie de résolution (analyser).	Décomposer le problème en des problèmes plus simples. Commencer par une version simplifiée. Expliciter la modélisation choisie (définition du système, ...). Déterminer et énoncer les lois physiques qui seront utilisées.
Mettre en œuvre la stratégie (réaliser).	Mener la démarche jusqu'au bout afin de répondre explicitement à la question posée. Savoir mener efficacement les calculs analytiques et la traduction numérique. Utiliser l'analyse dimensionnelle. ...
Avoir un regard critique sur les résultats obtenus (valider).	S'assurer que l'on a répondu à la question posée. Vérifier la pertinence du résultat trouvé, notamment en comparant avec des estimations ou ordres de grandeurs connus. Comparer le résultat obtenu avec le résultat d'une autre approche (mesure expérimentale donnée ou déduite d'un document joint, simulation numérique, ...).

	Étudier des cas limites plus simples dont la solution est plus facilement vérifiable ou bien déjà connue ...
Communiquer.	Présenter la solution ou la rédiger, en en expliquant le raisonnement et les résultats. ...

3. Approches documentaires

En seconde année, comme en première année, le programme de chimie prévoit un certain nombre **d'approches documentaires**, identifiées comme telles dans la colonne « capacités exigibles » de la partie « formation disciplinaire ».

L'objectif de ces activités reste le même puisqu'il s'agit :

- dans la perspective d'une formation tout au long de la vie, d'habituer les étudiants à se cultiver en utilisant des documents variés (texte, schéma, graphe, vidéo, photo,...), démarche dans laquelle ils sont acteurs de leur formation ;
- d'acquérir des éléments de culture (construction du savoir scientifique, histoire des sciences, étapes d'une démarche scientifique, raisonnements, ordres de grandeurs, avancée de la recherche sur des sujets contemporains, ouverture sur les problèmes sociétaux...) dans les domaines de la physique et de la chimie des XX^{ème} et XXI^{ème} siècles et de leurs applications ;
- de mobiliser et de développer des compétences liées à la recherche, à l'extraction, à l'organisation, à l'analyse et à la synthèse de l'information recueillie ou fournie, compétences essentielles pour les futurs ingénieurs et chercheurs scientifiques. Ces compétences et des exemples de capacités associées sont présentés dans le tableau ci-dessous. Elles peuvent servir de support pour la formation et l'évaluation des étudiants.

À l'issue de l'activité documentaire, une synthèse finale est indispensable pour bien identifier les nouvelles connaissances, les nouveaux modèles et les éléments de culture générale que les étudiants doivent s'approprier.

Compétence	Exemples de capacités associées
S'approprier	<ul style="list-style-type: none"> - Dégager la problématique principale - Acquérir de nouvelles connaissances en autonomie - Identifier la complémentarité d'informations présentées sous des formes différentes (texte, graphe, tableau,...)
Analyser	<ul style="list-style-type: none"> - Identifier les idées essentielles et leurs articulations - Relier qualitativement ou quantitativement différents éléments du ou des documents - Identifier une tendance, une corrélation, une grandeur d'influence - Conduire un raisonnement scientifique qualitatif ou quantitatif. - S'appuyer sur ses connaissances et savoir-faire et sur les documents proposés pour enrichir l'analyse
Réaliser	<ul style="list-style-type: none"> - Extraire une information d'un texte, d'un graphe, d'un tableau - Trier et organiser des données, des informations - Tracer un graphe à partir de données - Schématiser un dispositif, une expérience, une méthode de mesure,... - Décrire un phénomène à travers la lecture d'un graphe, d'un tableau,... - Conduire une analyse dimensionnelle - Utiliser un modèle décrit
Valider	<ul style="list-style-type: none"> - Faire preuve d'esprit critique - Confronter le contenu du document avec ses connaissances et savoir-faire - Repérer les points faibles d'une argumentation (contradiction, partialité, incomplète,...) - Estimer des ordres de grandeur et procéder à des tests de vraisemblance
Communiquer à l'écrit comme à	<ul style="list-style-type: none"> - Rédiger/présenter une synthèse, une analyse, une argumentation,... (clarté, justesse, pertinence, exhaustivité, logique)

l'oral	<ul style="list-style-type: none"> - Résumer un paragraphe sous la forme d'un texte, d'un schéma, d'une carte mentale - Illustrer son propos par des schémas, des graphes, des développements mathématiques
--------	---

Partie 2 - Formation expérimentale

Cette partie présente l'ensemble des capacités expérimentales nouvelles que les élèves doivent acquérir au cours de l'année de TPC2. Elle vient prolonger la partie « formation expérimentale » du programme de TPC1 ; les capacités décrites dans le programme de TPC1 doivent toutes être acquises à l'issue des deux années de préparation, elles restent donc au programme de seconde année de TPC2 et sont remobilisées si nécessaire.

Les capacités rassemblées ici ne constituent en aucun cas une liste de travaux pratiques qui s'articuleraient autour d'une découverte du matériel 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.

Prévention des risques au laboratoire

Les élèves doivent prendre conscience du risque lié à la manipulation et au rejet des produits chimiques. L'apprentissage et le respect des règles de sécurité chimique, électrique et optique leur permettent de prévenir et de minimiser ces risques. Futurs ingénieurs, chercheurs, enseignants, ils doivent être sensibilisés au respect de la législation et à l'impact de leur activité sur l'environnement.

Notions et contenus	Capacités exigibles
1. Prévention des risques - chimique Règles de sécurité au laboratoire. Pictogrammes de sécurité pour les produits chimiques. Phrases H et P. - électrique	Adopter une attitude adaptée au travail en laboratoire. Relever les indications sur le risque associé au prélèvement et au mélange des produits chimiques. Développer une attitude autonome dans la prévention des risques. Adopter une attitude responsable lors de l'utilisation d'appareils électriques.
2. 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.

Mesures de grandeurs physiques

Notions et contenus	Capacités exigibles
Mesures de : - Volume - Masse	Sélectionner et utiliser le matériel adapté à la précision requise. Préparer une solution aqueuse de concentration donnée à partir d'un solide, d'un liquide, d'une

- pH	solution de concentration molaire connue ou d'une solution de titre massique et de densité connus.
- Conductance et conductivité - Tension - Intensité du courant électrique - Température - Pouvoir rotatoire - Indice de réfraction - Absorbance	Utiliser les méthodes et le matériel adéquats pour transférer l'intégralité du solide ou du liquide pesé. Distinguer les instruments de verrerie In et Ex. Utiliser les appareils de mesure (masse, pH, conductance, tension, intensité, température, indice de réfraction, absorbance, pouvoir rotatoire) en s'aidant d'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.
- Temps de rétention en chromatographie en phase gaz	Effectuer une injection dans des conditions optimales données. Lire, interpréter et justifier qualitativement un chromatogramme

Utilisation de l'outil informatique

L'outil informatique sera utilisé :

- dans le domaine de la simulation : pour interpréter et anticiper des résultats ou des phénomènes, chimiques, pour comparer des résultats obtenus expérimentalement à ceux fournis par un modèle et pour visualiser des modèles de description de la matière. Les domaines d'activité qui se prêtent particulièrement à la simulation sont : les titrages en solution aqueuse, la cinétique chimique, la cristallographie, la modélisation moléculaire, l'approche orbitale. Cette liste n'est bien entendu pas exhaustive et l'usage de toutes les animations numériques qui facilitent l'apprentissage est recommandé ;
- pour l'acquisition de données, en utilisant un appareil de mesure interfacé avec l'ordinateur ;
- pour la saisie et le traitement de données à l'aide d'un tableur ou d'un logiciel dédié.

Partie 3 - Formation disciplinaire

La formation disciplinaire de TPC2 complète celle effectuée en TPC1 à la fois en chimie sur l'architecture et la transformation de la matière et en physique sur la thermodynamique et la mécanique quantique. Cette formation aborde des domaines nouveaux que sont la thermodynamique des transformations des systèmes physico-chimiques, les aspects cinétiques des réactions électrochimiques, la modélisation quantique de la structure et de la réactivité des entités chimiques. Par ailleurs, elle complète l'apport de connaissances et le développement de compétences en stratégie de synthèse en chimie organique.

Tout au long des deux années, la formation disciplinaire en chimie s'inscrit dans une vision rénovée de son enseignement, privilégiant la capacité de l'élève à raisonner, à prévoir et à transposer ses connaissances dans des situations nouvelles ou sur des composés proches de ceux étudiés, plutôt que sa capacité à réciter, à reproduire. Ainsi les programmes des deux années 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 composés et des réactions associées (acides, bases, complexes, précipités, alcènes, alcools, ...). Il s'agit bien de changer l'image parfois véhiculée de la chimie, d'une discipline où l'apprentissage par cœur serait le moteur de la réussite, et de montrer qu'elle est une science où la dialectique entre savoirs et méthodes permet d'aborder des situations nouvelles, de construire de nouvelles connaissances. Ainsi formés en chimie, futurs ingénieurs ou chercheurs scientifiques pourront accompagner l'innovation, moteur de la croissance de demain, que ce soit dans le cadre de la recherche et du développement mais aussi de la production au stade industriel.

L'ordre de présentation des contenus n'est pas nécessairement celui qui doit être adopté par le professeur ; celui-ci 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 élèves de l'ensemble des capacités exigibles. Un travail en collaboration avec le professeur enseignant la physique est vivement recommandé afin de favoriser les apprentissages sur les domaines communs étudiés dans les deux disciplines.

1. Mélanges et transformations : aspects thermodynamiques
 - 1.1 Changements d'état isobare de mélanges binaires
 - 1.2 Transformations physico-chimiques
2. Energie chimique et énergie électrique : conversion et stockage
 - 2.1 Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction
 - 2.2 Cinétique des réactions d'oxydoréduction
3. Atomes, molécules, complexes : modélisation quantique et réactivité
 - 3.1 Orbitales atomiques
 - 3.2 Orbitales moléculaires et réactivité
 - 3.3 Orbitales moléculaires et structure des complexes
 - 3.4 Activité catalytique des complexes ; cycles catalytiques
4. Molécules et matériaux organiques : stratégie de synthèse et applications
 - 4.1 Stratégie de synthèse : activation et protection de fonctions
 - 4.2 Conversion de groupes caractéristiques
 - 4.3 Création de liaison CC
 - 4.4 Matériaux organiques polymères

1. MELANGES ET TRANSFORMATIONS : ASPECTS THERMODYNAMIQUES

Au laboratoire, comme dans l'industrie, les chimistes sont amenés à élaborer des composés à partir de matières premières ou à séparer les espèces contenues dans un mélange réactionnel ou dans des substances naturelles. Dans les deux cas, l'innovation comme l'optimisation des techniques et des procédés s'appuient notamment sur des fondements thermodynamiques. Par exemple, le raffinage du pétrole brut consiste en une succession de distillations et de transformations nécessaires à l'élimination de constituants indésirables et à l'obtention en particulier de carburants plus performants et l'exploitation de la biomasse met aussi en œuvre des extractions et des transformations.

La thermodynamique permet en effet de prévoir si la transformation envisagée est possible ou non et

de trouver d'éventuelles pistes d'amélioration du rendement d'une synthèse. Elle permet aussi d'appréhender les propriétés physico-chimiques des mélanges et d'envisager une voie d'accès aux corps purs. Elle contribue ainsi à l'obtention de matériaux de plus en plus complexes et répondant à des cahiers des charges de plus en plus exigeants.

Les objectifs de cette partie sont les suivants :

- l'exploitation des diagrammes isobares de mélanges binaires construits à partir des courbes d'analyse thermique ;
- l'application des deux principes de la thermodynamique aux transformations physico-chimiques.

La première partie s'intéresse aux changements d'état de mélanges binaires. Les diagrammes isobares sont construits à partir des courbes d'analyse thermique. Ils sont utilisés pour interpréter les techniques de séparation liquide-liquide que sont les distillations mises en œuvre dans l'approche expérimentale et pour comprendre le comportement de mélanges de solides, en particulier des alliages. Ces diagrammes sont l'occasion également de réinvestir les notions étudiées sur les changements d'état du corps pur et de se familiariser avec la notion de degrés de liberté d'un système ; le calcul de la variance par le théorème de Gibbs est hors programme.

La deuxième partie porte sur les transformations physico-chimiques. L'étude des transferts thermiques lors des transformations des corps purs, abordée en première année dans le cadre du cours de physique, est ici généralisée au cas des transformations physico-chimiques. Par ailleurs, le critère d'évolution d'un système, utilisé dès la première année, est ici démontré par application du second principe de la thermodynamique. Les concepts abordés sont illustrés par des exemples choisis en particulier dans le domaine industriel.

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.

On adopte pour les potentiels chimiques une expression générale : $\mu_i(T,p,composition) = \mu_i^{ref}(T,p) + RT \ln(a_i)$ qui fait référence aux activités a_i introduites en première année. L'établissement de cette expression est strictement hors programme. L'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un constituant en phase condensée pure est uniquement étudiée dans le cadre d'une approche documentaire sur la pression osmotique.

L'étude de l'influence de la modification d'un paramètre (pression, température ou composition) sur un système physico-chimique permet d'aborder l'optimisation des conditions opératoires d'une synthèse. Il n'est pas attendu de discussions sur le déplacement de l'équilibre chimique, ce qui exclut de fait tout calcul différentiel de l'affinité ($d\mathcal{A}$).

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.

Notions et contenus	Capacités exigibles
1.1 Changements d'état isobare de mélanges binaires	
Diagrammes isobares d'équilibre liquide-vapeur : - avec miscibilité totale à l'état liquide	Mettre en œuvre une distillation fractionnée à la pression atmosphérique et une

<ul style="list-style-type: none"> - avec miscibilité nulle à l'état liquide <p>Diagrammes isobares d'équilibre solide-liquide :</p> <ul style="list-style-type: none"> - avec miscibilité totale à l'état solide - avec miscibilité nulle à l'état solide, avec ou sans composé défini à fusion congruente. <p>Théorème des moments chimiques.</p> <p>Variance : nombre de degrés de liberté d'un système à l'équilibre.</p>	<p>hydrodistillation ou une distillation hétéroazéotropique.</p> <p>Construire un diagramme isobare d'équilibre entre deux phases d'un mélange binaire à partir d'informations relatives aux courbes d'analyses thermiques.</p> <p>Décrire les caractéristiques des mélanges homoazéotropes, hétéroazéotropes, indifférents, eutectiques et des composés définis.</p> <p>Dénombrer les degrés de liberté d'un système à l'équilibre et interpréter le résultat.</p> <p>Exploiter les diagrammes isobares d'équilibre entre deux phases pour, à composition en fraction molaire ou massique donnée :</p> <ul style="list-style-type: none"> - tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique en indiquant les degrés de liberté du système sur chaque partie de la courbe ; - déterminer les températures de début et de fin de changement d'état ; - donner la composition des phases en présence à une température T fixée ainsi que les quantités de matière dans chaque phase. <p>Interpréter une distillation simple, une distillation fractionnée, une distillation hétéroazéotropique à l'aide des diagrammes isobares d'équilibres liquide-vapeur.</p>
<p>1.2 Transformations physico-chimiques</p>	
<p>Application du premier principe</p> <p>Énoncé du premier principe</p> <p>État standard</p> <p>Enthalpie standard de réaction</p> <p>Loi de Hess</p> <p>Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément</p> <p>Enthalpie standard de dissociation de liaison</p> <p>Effets thermiques en réacteur monobare :</p> <ul style="list-style-type: none"> - transfert thermique causé par la transformation chimique en réacteur isobare isotherme (relation $\Delta H = Q_p = \xi \Delta_r H^\ominus$) - variation de température en réacteur adiabatique monobare. 	<p>Déterminer une enthalpie standard de réaction à température ambiante.</p> <p>Relier qualitativement la notion d'énergie interne aux descriptions microscopiques des systèmes chimiques.</p> <p>Déterminer une enthalpie standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques ou de la loi de Hess.</p> <p>Prévoir le sens du transfert thermique entre un système en transformation chimique et le milieu extérieur à partir de données thermodynamiques.</p> <p>Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.</p>
<p>Application du deuxième principe</p> <p>Énoncé du deuxième principe</p>	<p>Relier qualitativement l'entropie à la notion d'ordre microscopique au sein d'un système</p>

<p>Identités thermodynamiques ; potentiel chimique. Enthalpie libre.</p> <p>Expression du potentiel chimique dans des cas modèles :</p> <ul style="list-style-type: none"> - gaz parfaits - constituants condensés en mélange idéal - solutés infiniment dilués <p>Affinité chimique.</p> <p>Entropie molaire standard absolue. Entropie de réaction, enthalpie libre de réaction, grandeurs standard associées.</p> <p>Relation entre l'affinité chimique, $\Delta_r G^\circ$ et Q_r.</p> <p>L'équilibre physico-chimique. Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de Van't Hoff Relation entre l'affinité chimique, K° et Q_r.</p> <p>Variance : nombre de degrés de liberté d'un système à l'équilibre.</p> <p>Optimisation d'un procédé chimique :</p> <ul style="list-style-type: none"> - par modification de la valeur de K° - par modification de la valeur du quotient réactionnel. 	<p>Écrire les identités thermodynamiques pour les fonctions U, H et G.</p> <p>Distinguer et justifier les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.</p> <p>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.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents sur la pression osmotique, discuter de l'influence de la pression sur le potentiel chimique et d'applications au laboratoire, en industrie ou dans le vivant.</p> <p>Relier affinité chimique et création d'entropie lors d'une transformation d'un système physico-chimique. Prévoir le sens d'évolution d'un système chimique dans un état donné à l'aide de l'affinité chimique.</p> <p>Justifier ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Déterminer une grandeur standard de réaction à l'aide de données thermodynamiques ou de la loi de Hess. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque.</p> <p>Reconnaître si une variable intensive est ou non un facteur d'équilibre. Dénombrer les degrés de liberté d'un système à l'équilibre et interpréter le résultat.</p> <p>Déterminer la composition chimique du 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.</p> <p>Identifier les paramètres d'influence et leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.</p>
---	---

2. ÉNERGIE CHIMIQUE ET ENERGIE ELECTRIQUE : CONVERSION ET STOCKAGE

Enjeux économiques et sociétaux de première importance, la maîtrise des énergies et la limitation des pollutions concernent tout particulièrement le chimiste et s'appuient, entre autres, sur des techniques et des technologies faisant appel à l'électrochimie. On peut citer la mise au point de capteurs

électrochimiques (analyse d'eaux ou d'effluents industriels), de traitements dépolluants (procédés d'oxydation avancée ou de réductions catalytiques), d'électrodéposition (traitements de surface améliorant la durée de vie), d'électrosynthèse (préparations ou purifications électrolytiques contrôlées), la conception ou l'amélioration des batteries (automobiles, appareils électriques portatifs ...), les recherches sur les biopiles (enzymatiques ou microbiennes), la lutte contre la corrosion.

Cette partie du programme vient en prolongement des acquis de première année concernant les réactions d'oxydoréduction et des acquis de deuxième année en thermodynamique des transformations physico-chimiques.

Les objectifs sont les suivants :

- compléter l'ensemble des outils de la thermodynamique de la réaction d'oxydoréduction en solution aqueuse ;
- aborder la cinétique des processus électrochimiques en solution aqueuse.

Les notions de thermodynamique sont appliquées au cas de systèmes physico-chimiques sièges de réactions d'oxydoréduction et au fonctionnement de piles électrochimiques. L'étude cinétique des réactions électrochimiques se démarque de la cinétique chimique étudiée en première année par la méthode expérimentale mise en œuvre et la modélisation des phénomènes.

L'utilisation des courbes courant-potentiel permet une description précise du fonctionnement des dispositifs électrochimiques mettant en jeu les conversions énergie chimique-énergie électrique, qu'ils soient sièges de réactions d'oxydoréduction spontanées (piles électrochimiques, piles à combustible) ou forcées (électrolyseurs, accumulateurs). L'approche, volontairement qualitative, ne requiert aucun formalisme physique ou mathématique. Les caractéristiques générales des courbes courant-potentiel sont présentées sur différents exemples afin que les étudiants soient capables de proposer l'allure qualitative de ces courbes à partir d'un ensemble de données cinétiques et thermodynamiques fournies.

Dans ce cadre, l'approche expérimentale peut aller du tracé de courbes courant-potentiel à l'exploitation de courbes fournies pour mettre en œuvre et analyser un protocole ou le fonctionnement d'un dispositif électrochimique.

Le réinvestissement de ces notions et capacités liées à la thermodynamique et la cinétique des phénomènes d'oxydo-réduction permet d'appréhender les phénomènes de corrosion humide par le biais d'une approche documentaire.

À travers les contenus et les capacités exigibles, sont développées des compétences générales qui pourront être, par la suite, valorisées, consolidées ou réinvesties, parmi lesquelles :

- faire preuve de rigueur dans la définition et la description du système physico-chimique étudié ;
- élaborer qualitativement des outils graphiques à partir d'un ensemble de données ;
- pratiquer un raisonnement par analogie pour décrire le fonctionnement d'un dispositif électrochimique ;
- pratiquer un raisonnement qualitatif ou quantitatif à partir de représentations graphiques.

Notions et contenus	Capacités exigibles
2.1 Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction	
Relation entre affinité chimique d'une réaction et potentiels de Nernst des couples mis en jeu. Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standard des couples impliqués.	Déterminer des grandeurs standard de réaction par l'étude de piles. Énoncer la relation entre l'affinité chimique d'une réaction et les potentiels de Nernst des couples mis en jeu. Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydoréduction à partir des potentiels

<p>Approche thermodynamique du fonctionnement d'une pile électrochimique.</p> <p>Irréversibilité et travail électrique maximum récupérable.</p>	<p>standard des couples. Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydoréduction à partir de données thermodynamiques (constantes d'équilibre, potentiels standard).</p> <p>Relier tension à vide d'une pile et enthalpie libre de réaction.</p> <p>Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique. Décrire le fonctionnement d'une pile électrochimique.</p>
<p>2.2 Cinétique des réactions d'oxydoréduction</p>	
<p>Courbes courant-potentiel sur une électrode :</p> <ul style="list-style-type: none"> - systèmes rapides et systèmes lents - surtension - nature de l'électrode - courant limite de diffusion - vagues successives - domaine d'inertie électrochimique du solvant. <p>Utilisation des courbes courant-potentiel :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Transformations spontanées <ul style="list-style-type: none"> - notion de potentiel mixte - fonctionnement d'une pile électrochimique - Transformations forcées <ul style="list-style-type: none"> - électrolyseurs - accumulateurs 	<p>Mettre en œuvre un protocole expérimental de tracé ou d'utilisation de courbes courant-potentiel.</p> <p>Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.</p> <p>Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir de courbes courant-potentiel.</p> <p>Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion.</p> <p>Relier qualitativement, ou quantitativement à partir des courbes courant-potentiel, 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.</p> <p>Tracer l'allure de courbes courant-potentiel à partir de données de potentiels standard, concentrations et surtensions « seuil ».</p> <p>Identifier les paramètres d'influence du domaine d'inertie électrochimique du solvant.</p> <p>Positionner qualitativement un potentiel mixte sur un tracé de courbes courant-potentiel.</p> <p>Identifier piles, accumulateurs et électrolyseurs comme des dispositifs permettant les conversions entre énergie chimique et énergie électrique.</p> <p>Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide.</p> <p>Utiliser les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un dispositif siège</p>

d'une électrolyse et prévoir la valeur de la tension de seuil.

Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur.

Citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif électrochimique.

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.

Évaluer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse.

Approche documentaire : à partir de documents relatifs à la corrosion humide, identifier et analyser les facteurs d'influence et les méthodes de protection.

3. ATOMES, MOLECULES, COMPLEXES : MODELISATION QUANTIQUE ET REACTIVITE

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. Cette catalyse s'inscrit dans la démarche de la chimie verte et permet des synthèses dans des conditions douces. La compréhension de ces systèmes catalytiques nécessite l'analyse détaillée de la structure électronique des complexes par l'utilisation des orbitales atomiques et moléculaires.

Ces nouveaux modèles de description de la matière à l'échelle microscopique complètent l'étude de la classification périodique et de la description des entités moléculaires abordées en première année. Par ailleurs, ils permettent d'interpréter la réactivité en chimie organique dans le cadre de l'approximation des orbitales frontalières.

Les objectifs de cette partie sont les suivants :

- la construction de diagrammes d'orbitales moléculaires ou leur interprétation en vue de la prévision de la réactivité d'une entité chimique (molécule, ion ou radical) ;
- l'exploitation de diagrammes d'orbitales moléculaires de complexes de métaux de transition dans le but d'interpréter les propriétés des liaisons dans ce type d'édifices et l'utilisation de ces complexes comme catalyseurs ou éléments structurants.

Les approximations usuelles de la théorie des orbitales atomiques et moléculaires seront présentées afin de mettre l'accent sur les limitations des modèles adoptés. La notion de fonction d'onde sera abordée sans qu'aucune formulation mathématique ne soit exigible.

La construction des diagrammes d'orbitales moléculaires est limitée aux cas des molécules A_2 ou AB , sans mélange d'orbitales s et p. En revanche, des diagrammes d'orbitales moléculaires avec mélanges

d'orbitales atomiques sur un même centre peuvent être fournis, l'étudiant devant alors 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 interprète ces diagrammes à partir des propriétés de deux fragments en interaction dont les orbitales sont fournies.

Les orbitales moléculaires des complexes à symétrie octaédrique sont interprétées de la même manière.

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 espèces mises en jeu : ces orbitales peuvent être obtenues grâce à des logiciels ou à partir de bases de données, les unités d'énergie utilisables étant l'eV ou le kJ.mol⁻¹.

Les complexes organométalliques (notion étendue aux complexes à ligands organiques sans présence de liaison métal-carbone) sont utilisés comme catalyseurs : aucun cycle catalytique n'est exigible, mais les étapes élémentaires d'un cycle fourni doivent être reconnues par l'étudiant, les notions de cinétique de première année pouvant être réinvesties à cette occasion. Le formalisme de Green est hors-programme.

À travers les contenus et les capacités exigibles, sont développées des compétences générales qui pourront être, par la suite, valorisées, consolidées ou réinvesties, parmi lesquelles :

- utiliser la classification périodique des éléments pour déterminer, justifier ou comparer des propriétés physico-chimiques ;
- utiliser différentes représentations schématiques ou symbolique d'une entité ;
- comparer les apports et limites des différents modèles de description des entités chimiques ;
- relier structure et propriétés microscopiques aux grandeurs et comportements macroscopiques à l'aide de différents modèles ;
- pratiquer un raisonnement qualitatif à partir de représentations graphiques.

Notions et contenus	Capacités exigibles
3.1 Orbitales atomiques	
<p>Fonctions d'onde électroniques de l'atome d'hydrogène.</p> <p>Énergie et rayon associés à une orbitale atomique.</p> <p>Représentation graphique conventionnelle d'une orbitale atomique : zones nodales, signe des fonctions d'ondes réelles</p> <p>Orbitales des atomes polyélectroniques.</p> <p>Notion qualitative de charge effective.</p>	<p>Interpréter $\psi ^2$ comme la densité de probabilité de présence d'un électron en un point et le relier à la densité de charge.</p> <p>Prévoir, pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes, l'évolution du rayon et de l'énergie associés à une orbitale atomique en fonction du nombre quantique principal.</p> <p>Associer les orbitales atomiques aux niveaux d'énergie électroniques.</p> <p>Dessiner l'allure des orbitales atomiques s, p et d</p> <p>Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion dans son état fondamental.</p> <p>Relier l'évolution du rayon associé à une orbitale atomique à la charge effective.</p> <p>Relier l'évolution de l'énergie associée à une orbitale atomique à l'électronégativité.</p> <p>Relier le rayon associé aux orbitales de valence d'un atome à sa polarisabilité.</p>
3.2 Orbitales moléculaires et réactivité	
Méthode de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques.	Identifier les conditions d'interaction de deux orbitales atomiques : recouvrement et critère

<p>Interaction de deux orbitales atomiques sur deux centres :</p> <ul style="list-style-type: none"> • 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. 	<p>énergétique.</p> <p>Construire des orbitales moléculaires de molécules diatomiques par interaction d'orbitales atomiques du même type (s-s, p-p).</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.</p> <p>Identifier la symétrie σ ou π d'une orbitale moléculaire à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité.</p> <p>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.</p> <p>Prévoir l'ordre énergétique des orbitales moléculaires et établir qualitativement un diagramme énergétique d'orbitales d'une molécule diatomique.</p>
<p>Interaction d'orbitales de fragments</p>	<p>Justifier l'existence d'interactions entre orbitales de fragment en termes de recouvrement ou d'écart d'énergie.</p>
<p>Diagramme d'orbitales moléculaires : occupation, orbitales frontalières haute occupée et basse vacante, cas des entités radicalaires.</p>	<p>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 de deux fragments donnés.</p>
<p>Ordre de liaison des molécules diatomiques</p>	<p>Relier dans une molécule diatomique l'évolution de la longueur et de la constante de force de la liaison à l'évolution de l'ordre de liaison.</p>
<p>Prévision de la réactivité : approximation des orbitales frontalières</p>	<p>Utiliser les orbitales frontalières pour prévoir la réactivité nucléophile ou électrophile d'une molécule. 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.</p> <p>Approche numérique : utiliser un logiciel de modélisation pour l'obtention d'orbitales moléculaires en vue d'une interprétation de la</p>

	<p>réactivité.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents illustrant l'existence de bandes d'énergie dans les solides, analyser les propriétés de conduction électrique de matériaux.</p>
3.3 Application de la théorie des orbitales moléculaires aux complexes	
<p>Orbitales moléculaires de valence des complexes métalliques octaédriques : interactions entre fragments pour des ligands σ-donneurs intervenant par une seule orbitale.</p> <p>Ligands π-donneurs et π-accepteurs Coordination des systèmes π non délocalisés</p>	<p>Pratiquer une démarche expérimentale mettant en jeu la synthèse, l'analyse, la réactivité ou la caractérisation d'un complexe d'un métal de transition.</p> <p>Identifier parmi les orbitales de fragment fournies celles qui interagissent.</p> <p>Expliquer la levée partielle de dégénérescence des orbitales d. Établir la configuration électronique de valence d'un complexe dont le diagramme d'orbitales est donné.</p> <p>Reconnaître un ligand ayant des effets π à partir de la donnée de ses orbitales de valence. Identifier les interactions orbitales possibles entre orbitales atomiques d d'un métal et le système π d'un alcène ou d'un ligand carbonyle. Expliquer par une approche orbitale la coordination des systèmes π sur un fragment métallique donné.</p>
3.4 Activité catalytique des complexes	
<p>Cycles catalytiques.</p> <p>Processus élémentaires : addition oxydante, insertion et processus inverses.</p>	<p>Établir l'équation de réaction à partir d'un cycle catalytique donné. Distinguer catalyseur et précurseur de catalyseur.</p> <p>Déterminer une variation de nombre d'oxydation d'un métal au sein d'un complexe au cours d'une étape élémentaire d'un cycle donné. Reconnaître les étapes élémentaires d'un mécanisme donné. Donner le produit d'un acte élémentaire dont les réactifs sont précisés.</p> <p>Interpréter la modification de réactivité d'un alcène par les phénomènes électroniques mis en jeu lors de sa coordination.</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents impliquant des transformations en chimie bio-inorganique, analyser le rôle catalytique ou structurant des complexes métalliques.</p>

4. MOLÉCULES ET MATÉRIAUX ORGANIQUES : STRATÉGIES DE SYNTHÈSE ET APPLICATIONS

Médicaments, produits phytosanitaires, matériaux polymères de synthèse aussi différents que les latex de peinture ou les boucliers thermiques des véhicules spatiaux, synthèses en chimie fine ou 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 des structures et la prévision de la réactivité des molécules obéissent à des règles fondamentales dont les principes sont abordés dans les programmes de chimie des deux années de TPC.

Le programme de TPC2 s'inscrit dans la continuité de celui de TPC1 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'approche retenue privilégie donc l'aspect mécanistique et la stratégie de synthèse à une présentation monographique, mais l'enseignant dispose de sa liberté pédagogique pour construire la progression de son choix.

L'enseignement de la chimie organique s'appuie sur les connaissances et capacités acquises en thermodynamique et cinétique chimiques et exploite les modèles orbitaux de description des structures et de la réactivité, introduits dans la partie « modélisation quantique et réactivité ». D'une part, 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. D'autre part, l'étude de quelques cycles catalytiques permet de construire ou de réinvestir les compétences relatives aux complexes de métaux de transition. Aucune étude des propriétés intrinsèques des ligands carbone impliqués dans les réactions de métathèse n'est à envisager. Lors des épreuves d'évaluation, les orbitales frontalières comme les différentes étapes des cycles catalytiques sont systématiquement fournies aux étudiants.

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 verte. Ils permettent aussi d'illustrer la richesse des applications des matériaux polymères.

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 orbitale d'une espèce chimique pour rendre compte de sa réactivité ;
- identifier dans une entité complexe la partie utile au raisonnement ;
- 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 dans le cadre d'un problème ouvert.

Notions et contenus	Capacités exigibles
	Identifier et nommer les groupes caractéristiques présents dans une entité donnée. Discuter des aspects thermodynamiques et cinétiques des transformations effectuées à l'aide de données tabulées et de résultats expérimentaux.

	<p>Identifier les sites électrophiles et nucléophiles des réactifs à l'aide de leurs structures de Lewis ou de leurs orbitales frontalières. Expliciter à l'aide des orbitales frontalières la géométrie d'approche entre réactifs conduisant aux produits primaires.</p> <p>Proposer et mettre en œuvre un protocole expérimental permettant de réaliser une transformation en chimie organique. Analyser et justifier les choix expérimentaux dans une synthèse organique.</p>
<p>4.1 Stratégie de synthèse : activation et protection de fonctions</p>	
<p>- Synthèse et utilisation d'esters d'acides minéraux pour :</p> <ul style="list-style-type: none"> la formation d'alcène par élimination basique sur un ester de sulfonyle (conditions opératoires) la formation d'halogénoalcanes par substitution sur un ester de sulfonyle (conditions opératoires) la formation d'époxyde par substitution intramoléculaire <p>- Activation électrophile du groupe carbonyle : acétalisation des aldéhydes et cétones : conditions expérimentales (APTS, appareil de Dean-Stark) ; mécanisme limite de l'acétalisation en milieu acide</p> <p>- Protection et déprotection des alcools par les étheroxydes et les éthers silylés</p>	<p>Reconnaître une étape d'activation au sein d'une synthèse.</p> <p>Proposer des modes d'activation de fonction.</p> <p>Expliquer les modifications de réactivité impliquées par l'activation.</p> <p>Reconnaître une séquence de protection/déprotection dans une synthèse.</p> <p>Identifier l'étape de synthèse qui requiert une séquence protection/déprotection.</p> <p>Proposer des modes de protection de fonction in situ pour la conversion sélective de fonctions.</p>
<p>4.2 Conversion de groupes caractéristiques</p> <p>Additions sur les hydrocarbures insaturés</p>	
<p>- De l'alcène à l'alcool :</p> <p>hydratation acide : problématique des transpositions, mécanisme schématique.</p> <p>hydroboration d'un alcène terminal par le borane : régiosélectivité, mécanisme limite de l'addition du borane sur l'alcène ; hydrolyse oxydante.</p> <p>- De l'alcène au diol</p> <p>époxydation directe par un peroxyacide ; réactivité comparée des alcènes. Ouverture des époxydes en milieu basique : mécanisme, élaboration de diols anti.</p>	<p>Discuter de la stabilité des ions carbénium intermédiaires. Expliquer la formation de certains produits par des transpositions.</p> <p>Interpréter la régiosélectivité de l'hydroboration à l'aide des effets stériques.</p> <p>Justifier l'usage d'une base comme l'hydrogénocarbonate de sodium dans l'élaboration de l'époxyde. Discuter de la régiosélectivité de l'époxydation sur un polyène.</p>

<p>utilisation catalytique de métaux de transitions pour l'obtention de diols syn</p> <p>- De l'alcène à l'alcane et de l'alcyne à l'alcène : hydrogénation catalytique en catalyse hétérogène : aspects stéréochimiques, mécanisme de la catalyse hétérogène.</p> <p>hydrogénation en catalyse homogène.</p>	<p>Justifier la régiosélectivité et la stéréosélectivité de l'ouverture nucléophile d'un époxyde, en l'absence d'activation par un acide de Lewis ou de Bronsted.</p> <p>Choisir des conditions expérimentales adaptées à l'obtention d'une stéréochimie déterminée pour un diol.</p> <p>Identifier les différents types d'interactions entre le catalyseur hétérogène et les réactifs. Interpréter la stéréospécificité syn de l'addition du dihydrogène à l'aide du mécanisme en catalyse hétérogène.</p> <p>Identifier les processus élémentaires intervenant lors de l'hydrogénation en catalyse homogène.</p>
<p>Additions nucléophiles suivies d'élimination</p> <p>- De l'acide carboxylique aux amides et aux esters :</p> <p>Activation du groupe carboxyle : ex situ sous forme d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride ; in situ par protonation, par formation d'un anhydride mixte.</p> <p>Synthèse des esters à partir des acides carboxyliques, des chlorures d'acyle et des anhydrides : aspects cinétiques et thermodynamiques, mécanismes limites.</p> <p>Synthèse des amides à partir des acides carboxyliques, des chlorures d'acyle et des anhydrides : aspects cinétiques et thermodynamiques, mécanismes limites.</p> <p>- Des amides ou esters à l'acide carboxylique : Hydrolyses acide et basique des esters et des amides : conditions opératoires. Mécanisme limite de la saponification.</p>	<p>Comparer les réactivités électrophiles des acides carboxyliques, chlorures d'acyle, anhydrides, esters, amides, les aptitudes nucléofuges des groupes partants dans les molécules correspondantes et en déduire l'importance de l'activation du groupe carboxyle.</p> <p>Proposer et/ou analyser différents moyens d'activation d'un groupe carboxyle.</p> <p>Expliquer comment obtenir un bon rendement de synthèse d'ester à partir d'un alcool primaire ou secondaire et d'un acide carboxylique, selon la méthode d'activation choisie et les conditions expérimentales.</p> <p>Justifier le choix des conditions opératoires retenues pour la synthèse des amides.</p> <p>Utiliser la formation des esters et des amides dans le cadre d'une stratégie de synthèse nécessitant la protection d'un groupe hydroxyle ou d'un groupe amino. Déduire de la structure d'un polyester ou d'un polyamide la formule du ou des monomères correspondants et réciproquement.</p> <p>Justifier le choix des conditions opératoires d'hydrolyse.</p>

<p>- Protection des fonctions acide carboxylique et amine</p>	<p>Justifier et proposer les séquences estérification-hydrolyse ou synthèse-hydrolyse d'amide dans une stratégie de protection-déprotection</p> <p>Approche documentaire : à partir de documents relatifs à la synthèse peptidique, analyser les stratégies de synthèse in vitro et in vivo.</p>
<p>Conversion par oxydoréduction</p> <p>- Réduction des composés carbonyles en alcools par action du tétrahydruroborate de sodium (conditions opératoires, mécanisme réactionnel).</p> <p>- Oxydation des alcools selon leur classe ; principe de l'oxydation contrôlée des alcools primaires.</p> <p>- De l'acide ou de l'ester à l'aldéhyde ou à l'alcool et inversement ; mécanisme schématisé de la réduction des esters.</p>	<p>Identifier les produits de la réduction d'un composé carbonyle. Proposer des conditions expérimentales adaptées à l'utilisation de réducteurs à base d'hydrures.</p> <p>Identifier le produit d'oxydation d'un alcool à l'aide de données expérimentales ou spectroscopiques.</p> <p>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 le principe de la conversion entre un ester et un aldéhyde ou un alcool primaire.</p>
<p>4.3 Création de liaisons CC</p>	
<p>Réactions de Diels-Alder</p> <p>Diastéréosélectivité, stéréospécificité, régiosélectivité, influence de la structure des réactifs sur la vitesse de la transformation (règle d'Alder). Réactions de rétro-Diels-Alder.</p>	<p>Interpréter les résultats cinétiques, stéréochimiques et la régiosélectivité d'une réaction de Diels-Alder sous contrôle cinétique.</p> <p>Identifier les interactions orbitales principales et, le cas échéant, secondaires. Interpréter la préférence d'une approche de type endo, le cas échéant.</p>
<p>Réactivité nucléophile des énolates</p> <p>Acidité d'un composé carbonyle. Généralisation aux composés analogues (esters, β-dicétones, β-cétosters). Ordres de grandeur des pK_A des couples correspondants.</p> <p>C-alkylation en position alpha d'un groupe carbonyle de cétone : mécanisme limite, régiosélectivité.</p> <p>Aldolisation non dirigée : mécanisme en milieu basique aqueux ou alcoolique. Aldolisation (cétolisation) croisée dirigée avec déprotonation totale préalable : mécanisme, intérêt synthétique.</p>	<p>Écrire la base conjuguée d'un composé carbonyle énolisable dans le formalisme de la mésomérie. Proposer et justifier le choix d'une base permettant de déprotoner un composé carbonyle ou un analogue.</p> <p>Justifier la réactivité nucléophile ambivalente de l'énolate dans le formalisme de la mésomérie ou par l'analyse de ses orbitales frontalières.</p> <p>Décrire les interactions entre orbitales frontalières des réactifs Interpréter la régiosélectivité de l'alkylation des composés carbonyles.</p> <p>Choisir dans le cadre d'une stratégie de synthèse les meilleures conditions de préparation d'un aldol (cétol) issu d'une aldolisation (cétolisation) croisée.</p>

<p>Réaction de Michael sur une α-énone ; mécanisme.</p>	<p>Justifier par la compétition avec l'aldolisation l'impossibilité d'alkyler un aldéhyde.</p> <p>Interpréter la régiosélectivité de l'addition sur une α-énone à l'aide du modèle des orbitales frontalières.</p> <p>Identifier dans une analyse rétrosynthétique les réactifs permettant de réaliser une addition de Michael sur une α-énone.</p>
<p>Utilisation des organométalliques en synthèse</p> <p>Synthèse des alcools par action des organomagnésiens sur les époxydes: bilan, mécanisme schématique.</p> <p>Addition régiosélective d'organolithiens ou d'organocuprates lithiés sur les α-énones</p>	<p>Proposer une synthèse magnésienne d'un alcool.</p> <p>Proposer des synthèses régiosélectives d'une molécule cible à l'aide d'un organométallique.</p>
<p>Création de liaisons C=C</p> <p>Réaction de Wittig</p> <p>Métathèse des alcènes</p>	<p>Identifier le dérivé carbonylé et le dérivé halogéné, précurseur de l'ylure, mis en œuvre dans la création d'une liaison C=C par une réaction de Wittig.</p> <p>Identifier des précurseurs possibles pour synthétiser un alcène par métathèse. Reconnaître catalyseur et précurseur de catalyseur dans le ou les cycles décrivant le mécanisme d'une métathèse. Identifier dans un cycle catalytique de métathèse les réactifs et produits.</p>
<p>4.4 Matériaux organiques polymères</p>	
<p>Architecture moléculaire Macromolécules linéaires et réseaux Masses molaires moyennes en nombre et en masse d'un polymère non réticulé Indice de polymolécularité</p> <p>Les différents états physiques Interactions entre macromolécules. Transition vitreuse. Polymère amorphe, semi-cristallin.</p> <p>Propriétés mécaniques Matériaux thermoplastiques Élastomères</p>	<p>Repérer l'unité de répétition au sein d'une macromolécule naturelle ou artificielle. Relier l'allure de la courbe de distribution de masses molaires à l'indice de polymolécularité.</p> <p>Distinguer interactions faibles et réticulation chimique. Déterminer l'état physique d'un polymère à la température d'étude.</p> <p>Associer un diagramme de traction à un type de matériau à température fixée. Analyser une courbe d'évolution du module d'Young avec la température.</p>

Appendice 1 : matériel

Cette liste complète celle donnée en annexe 1 du programme de chimie de la classe de TPC1. Elle regroupe avec celle-ci le matériel que les étudiants doivent savoir utiliser avec l'aide d'une notice simplifiée fournie sous forme de version papier ou numérique. Une utilisation de matériel hors de ces listes lors d'épreuves d'évaluation n'est pas exclue, mais elle doit obligatoirement s'accompagner d'une introduction guidée suffisamment détaillée.

- Multimètre, millivoltmètre et électrodes
- Calorimètre
- Chromatographie en phase gazeuse

Appendice 2 : outils mathématiques

Les outils mathématiques dont la maîtrise est nécessaire à la mise en œuvre du programme de chimie TPC2 sont d'une part ceux qui figurent dans l'appendice 2 du programme de TPC1 et d'autre part ceux qui figurent dans la liste ci-dessous.

Les capacités relatives à la notion de différentielle d'une fonction de plusieurs variables sont limitées à l'essentiel, elles seront mobilisées principalement dans le cours de chimie sur la thermodynamique de la transformation chimique ; les fondements feront l'objet d'une étude dans le cadre du chapitre « calcul différentiel » du cours de mathématique.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Calcul différentiel	
Fonctions de plusieurs variables à valeurs réelles. Dérivées partielles. Différentielle. Théorème de Schwarz.	Relier la différentielle et les dérivées partielles premières. Utiliser le théorème de Schwarz (admis).
Intégration de l'expression d'une dérivée partielle.	Intégrer une expression de la forme $\partial f/\partial x = g(x,y)$ à y fixé en introduisant une fonction $\phi(y)$ inconnue comme « constante d'intégration ».