# COURS DE CHIMIE

**(5 heures hebdomadaires)**

**Arrêté du 9 mars 1993**

*(BO Hors série du 30 décembre 1993- Tome III - Brochure 3 bis)*

Comme en classe de Première, l'horaire hebdomadaire est réparti en deux parties égales entre « chimie générale et minérale » et « chimie organique ».

Le professeur aura le souci permanent d'illustrer ses propos par des exemples concrets empruntés à la vie courante et/ou au monde industriel. La liaison avec les travaux pratiques sera constante. Il est d'ailleurs souhaitable qu'un même enseignant assure le cours et les travaux pratiques correspondants.

En chimie générale et minérale, les notions vues en Première sont reprises et développées, en particulier les considérations de statique chimique conduiront à des études quantitatives. Ceci ne doit pas être une incitation à la construction d'exercices gratuits mais à une préparation du travail en laboratoire (et en travaux pratiques).

Cette remarque vaut également pour la cinétique chimique: les aspects formels et les développements mathématiques seront présentés à partir d'exemples. L'étude de la cinétique d'une réaction nécessite la connaissance de l'évolution de la concentration d'une espèce au cours du temps ; les méthodes de détermination seront celles rencontrées en physique, en statique chimique et au cours des travaux pratiques.

L'étude des synthèses industrielles sera l'occasion d'une ouverture sur les problèmes liés à l'environnement et à l'économie.

Les connaissances de chimie organique de Première s'enrichiront de l'étude des composés aromatiques et polyfonctionnels de façon à pouvoir aborder l'analyse de quelques synthèses industrielles.

Les aspects technologiques, économiques, les problèmes de sécurité et d'environnement seront abordés.

Les exemples seront choisis en tenant compte de l'intérêt des synthèses étudiées, de la possibilité d'études documentaires par les élèves ainsi que des richesses industrielles environnantes.

A titre indicatif, on peut donner la pondération suivante:

Chimie générale et minérale:

| | |
|---|---|
| • La réaction chimique | 19 semaines |
| – électrolytes | 3 semaines |
| – acides et bases | 4 semaines |
| – oxydo-réduction | 4 semaines |
| – complexation | 4 semaines |
| – précipitation | 4 semaines |
| • Cinétique chimique | 5 semaines |
| • Applications à la synthèse | 3 semaines |
| • Atome et classification périodique | 5 semaines |



Chimie organique:

| | |
|---|---|
| – aperçu sur la spectroscopie | 2 semaines |
| – notion de mécanismes | 1 semaine |
| – benzène, phénol, aniline | 12 semaines |
| – composés d'intérêt biologique | 3 semaines |
| – polymères | 5 semaines |
| – stratégies de synthèse | 8 semaines |

## 1. CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE

| PROGRAMME | EXIGENCES ÉLÈVE | INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES |
|---|---|---|
| ***A. LA RÉACTION CHIMIQUE*** | | |
| **I. RÉACTIONS EN SOLUTION AQUEUSE** | | |
| 1.1. Propriétés des électrolytes<br>a) Application aux acides et aux bases :<br>– force comparée,<br>– coaff icient de dissociation $\alpha$,<br>– influence de la dilution sur le comportement d'un électrolyte faible.<br>b) Définition de la conductance G (S), de la conductivité $\gamma$ ($S.m^{-1}$), de la conductivité molaire ionique limite $\lambda_o$ ($S.m^{-1}.mol^{-1}$).<br>Application aux dosages conductimétriques:<br>– acido-basiques,<br>– par précipitation,<br>– par complexométrfe et à la cinétique. | • Connaitre les domaines de prédominance à partir de la donnée du $pK_A$.<br>• Maîtriser l'utilisation du coeff icient de dissociation $\alpha$.<br>• Savoir définir et utiliser les grandeurs introduites. | Seul le système intemational sera utilisé pour définir l'unité des diiérentes grandeurs.<br>Ceci sera fait en liaison avec les Travaux Pratiques. |
| 1.2. Les acides et les bases en solution aqueuse<br>a) pH des solutions aqueuses:<br>– acide faible,<br>– base faible,<br>– mélange acide t base conjuguée avec application aux mélanges tampons,<br>– ampholytes. | • Savoir écrire les équations de neutralité électrique et conservation des atomes, les constantes d'équilibre.<br>• Savoir faire les approximations nécessaires en les justifiant. (Une espèce sera considérée comme négligeable devant une autre à 10 %).<br>• Savoir effectuer un calcul de pH faisant inkrvenir un seul couple acide/base faible. | On n'abordera pas le calcul du pouvoir tampon ni celui du pH d'un mélange de deux fonctions de même nature.<br>Le matériel informatique pourra être utilisé pour la modélisation et la simulation.<br>On n'oubliera pas d'étudier des solutions d'usage courant ou présentant un intérêt industriel. |

| PROGRAMME | EXIGENCES ÉLÈVE | INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES |
|---|---|---|
| b) Étude théorique des dosages acido-basiques<br>– acide fort - base forte (par pHmétrie et wnductimétrie),<br>– acide faible - base forte (pHmétrie),<br>– base faible - acide fort (pHmétrie),<br>– wndiiions de séparation d e deux acidités successives (ex: $H_2C_2O_4$),<br>– indicateurs colorés ; détermination de la zone de virage. | • Savoir calculer le pH d'un ampholyte dans le cadre des approximations usuelles.<br>• Déterminer, à partir d'une courbe de dosage, une wncentration, un $K_A$.<br>• Savoir choisir un indicateur en fonction du dosage à effectuer. | |
| 1.3. Réactions d'oxydoréduction<br>a) Potentiil redox. Loi de Nemst.<br>– influence du pH,<br>– prévision thermodynamique des réactions, calcul de la constante d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction,<br>– applications :<br>- les électrodes,<br>- les piles,<br>- phénomènes de corrosion, mise en évidence, protection.<br>b) Étude théorfque des dosages potentiométriques :<br>– oxydoréduction,<br>– par précipitation. | • Savoir déterminer les domaines de prédominance.<br>• Connaitre la loi de Nemst sous sa forme générale.<br>• A partir de la demi-équation d'oxydoréduction, savoir écrire la loi.<br>• Savoir calculer les concentratiis wnnaissant la ddp et inversement.<br>• Savoir calculer la constante K d'un équilibre redox.<br>• Savoir calculer le potentiel de l'électrode de référence. | On vértfiera les acquis de la classe de Premiere.<br>Le potentiel d'électrode E sera défini dans les deux seuls cas suivants : métal au contact de l'un de ses ions, électrode inattaquable au contact d'un wuple redox.<br>Les diagrammes potentiel-pH sont hors programme.<br>La prévision thermodynamique des réactions sera fatte dans des cas simples (et pour des systèmes rapides) à partir du calcul des potentiels d'électrode.<br>La corrosion sera étudii, en relation avec le cours de technologie, grâce à une approche expérimentale.<br>On se limitera aux cas simples :<br>$Fe^{2+}$ par $Ce^{4+}$<br>Cl- par $Ag^+$.<br>Ces dosages seront réalii en Travaux Pratiques. |
| 1.4. Réactions de complexation<br>Nomenclature.<br>Constante de dissociation $K_D$.<br>Étude de la stabifiié d'un complexe :<br>– influence du pH,<br>– influence des concentrations.<br>Influence de la formation d'un complexe sur un couple redox. | • Connaître les condiiions de formation d'un complexe.<br>• Savoir écrire la constante $K_D$, les équations de conservation du ligand et du cation, et savoir les utiliser pour calculer les wncentrations des différentes espèces, ou le $K_D$. | On mentionnera le sel disodique de l'EDTA comme ligand. |
| 1.5. Réactions de précipitation | • Savoir exprimer le produit de solubilité $K_s$. | Les exemples seront pris dans les TP d'analyse qualitative de Premiere. |



| PROGRAMME | EXIGENCES ÉLÈVE | INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES |
|---|---|---|
| Solubiliié, produit de solubilité (rappels).<br>Influence :<br>– d'un ion commun sur s,<br>– de la formation d'un complexe sur s,<br>– du pH sur s et sur la précipitation (précipitation sélective). | • Savoir calculer s à partir de $K_s$, compte tenu des paramètres suivants:<br>– présence d'un ion commun<br>– pH,<br>– fofmation d'un ion wmplexe. | Pour la précipiiation sélective, on pourra choisir l'exemple des sulfures. |
| **II. CINÉTIQUE CHIMIQUE** | | |
| II.1. Cinétique chimique<br>– vitesse de réaction: définition, influence des concentrations, de la temperature<br>– détermination des vitesses de réaction<br>– réactions d'ordre 1 et 2, dégénérescence de l'ordre.<br>Notions de réactions en chaîne (linéaire et ramifiée). | • Savoir définir la vitesse d'une réaction, le temps de demi-réaction.<br>• Savoir vérifier l'ordre d'une réaction.<br>• Savoir, à partir d'une courbe expérimentale, justifier et expliquer le choix d'une méthode permettant de suivre une cinétique. | On ne donnera pas la loi d'Arrhénius.<br>Il s'agit de vérifier l'ordre et non de le déterminer. On se limitera aux ordres 1 et 2.<br>On se limitera à un exemple pour chaque type :<br>ex.: synthèse de HCl, fission de $^{235}U$. |
| 11.2. Catalyse<br>a) Généralités :<br>– définition,<br>– fonctiinnement<br>b) Diiérents types :<br>– homogène,<br>– hétérogène.<br>c) Poisons et inhibiteurs.<br>d) Promoteur. | • Connaître le rôle d'un catalyseur.<br>• Connaître le vocabulaire. | On citera un exemple de réaction autocatalytique (manganimétrie) et de catalyse enzymatique (hydrolyse de l'amidon).<br>On citera des exemples pris dans l'industrie chimique. |
| **III. APPLICATIONS** | | |
| Etude de deux synthèses minérales: l'ammoniac puis l'acide nitrique. | En utilisant les notions acquises en Première et Terminale, savoir analyser les différentes étapes d'une synthèse. | Cette étude constitue une révision et un réinvestissement des wnnaissances acquises en Première et Terminale. |
| ***B. L'ATOME ET LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE*** | | |
| I. Niveaux d'énergie des électrons dans l'atome, nombres quantiques.<br>Lien avec la classification périodique.<br>Evolution des propriétés périodiques:<br>– électronégativité : échelle de Pauling,<br>– métaux, non métaux. | • Savoir écrire la structure électronique d'un élément et le placer dans la classification. | Les nombres quantiques seront introduits comme moyen d'identiication de l'état énergétique d'un électron. (Toute étude quantique est hors programme)<br>On étudiera deux familles : alcalins, halogènes.<br>On abordera les métaux de transition.<br>On utilisera les connaissances sur les propriétés des éléments acquises en Premiere et Terminale. |

| PROGRAMME | EXIGENCES ÉLÈVE | INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES |
|---|---|---|
| II. Le photon: application à la spectroscopie.<br>Relation $\Delta E = h\nu$. | • Calcul de $\lambda$ à partir d'une transition énergétique $\Delta E$ et inversement.<br>• Savoir placer une longueur d'onde dans le spectre électromagnétique. | On étudiera le spectre d'émission de l'hydrogène.<br>On donnera $E_o = -13{,}6$ eV et $E_n = \frac{E_o}{n^2}$ |
| III. Le noyau: calcul de l'énergie de cohésion<br>Isotopie<br>Radioactivité $\alpha, \beta^+, \beta^-, \gamma$<br>Cinétique radioactive<br>Fission<br>Fusion<br>Familles radioactives. | • Savoir utiliser la relation $\Delta E = mc^2$ pour le calcul de l'énergie de cohésion.<br>• Savoir écrire une équation de désintégration en appliquant la conservation du nombre de masse et du nombre de charges.<br>• Connaitre la loi de décroissance radioactive et la définition de la période. | A propos de la radioactivité $\beta$, on ne parlera pas de neutrino ni d'antineutrino.<br>Dans le cours de cinétique, on étudiera une cinétique radioactive. |

## 2. CHIMIE ORGANIQUE

| PROGRAMME | EXIGENCES ÉLÈVE | INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES |
|---|---|---|
| | Pour **l'ensemble** du programme **l'élève** devra:<br>• **Savoir** équilibrer les équations **chimiques** de **toutes** les réactions au programme **(y compris** les **demi-équations** redox) et **leurs** bilans et en **détaillant** si **nécessaire** les **diverses étapes** d'une réaction.<br>• **Connaître** les condiions **expérimentales optimales** des **réactions.** | |
| **I. APERÇU SUR** LES **CHIMIE** ORGANIQUE | MÉTHODES DE DÉTERMINATION DES STRUCTURES EN | |
| – IR<br>- u v<br>– RMN du proton. | • En IR: les tables de fréquences étant fournies, savoir reconnaitre dans un spectre, les absorptions caractéristiques des fonctions: alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, alcène, alcyne, amine, cycle aromatique.<br>• En RMN: les tables de déplacement chimique étant foumies, savoir:<br>– reconnaître les types de protons,<br>– utiliser le couplage vicinal dans des cas très simples. | Ce chapiire sera traité au moment jugé opportun par le professeur.<br>On fournira aux élèves des tables de frequences caractéristiques des principales fonctions.<br>Aucun calcul n'est demandé (A, prévisibles).<br>On analysera un spectre RMN simple après avoir indiqué les notions de déplacement chimique et de couplage spin-spin. |



| PROGRAMME | EXIGENCES ÉLÈVE | INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES |
|---|---|---|
| | | La RMN ne pourra pas apparaître dans les sujets d'examen.<br>La notion de couplage sera introduite d'un point de vue expérimental, sans justification.<br>Le professeur montrera que l'utilisation conjuguée des méthodes spectroscopiques peut conduire à une détermination de formule développée. |
| II. **NOTION** DE MÉCANISME RÉACTIONNEL : **$SN_1$, $SN_2$** | | |
| Polarité des liaisons carbone-halogène.<br>Stabilité relative des ions carboniums. | | Ceci ne fera pas l'objet de questions à l'examen.<br>Il s'agit de présenter les points essentiels, c'est-à-dire la cohérence entre une loi cinétique observée et un mécanisme propose.<br>On ne fera pas de développement sur l'aspect stéréochimique. |
| **III.** BENZÈNE ET ALKYL-BENZÈNES | | |
| III.1. Benzène<br>Réaction d'addiion de $H_2$. Aromaticité. | • Savoir qu'il y a une délocalisation électronique et connaitre ses conséquences. | Pour ce produit comme pour les suivants, on mettra l'accent sur la notion de toxicité et de maladie professionndle. |
| Réactions de substitution :<br>– alkylation,<br>– acytation,<br>– nitration,<br>– suifonation,<br>– halogénation. | • Savoir identifier l'espèce électrophile. | L'étude des arènes condensés est hors programme. |
| Description sommaire du mécanisme de la substitution électrophile.<br>Règles d'Holleman.<br>Oxydation en anhydrique maléique. | • Connaître et savoir appliquer les règles de Holleman (orientation et activation), dans le cas des dérivés monosubstitués du benzène. | |
| III.2. Alkyl-benzènes<br>Substitution sur chaîne laterale.<br>Oxydation de la chaîne latérate. | | On se limitera au toluène et à l'éthylbenzène. |
| IV. PHÉNOL | | |
| Préparation industrielle.<br>Acidiié.<br>Réactivité du noyau, comparee à celle du benzène. | • Comparer les acidités des alcools et du phénol. | Faire la comparaison avec la fonction alcool. |

| PROGRAMME | EXIGENCES ÉLÈVE | INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES |
|---|---|---|
| Importance:<br>– réaction de Kolbe,<br>- acytation aspiri ne,<br>– phénoplastes,<br>– resine phénol-formol.<br>Existence d'autres phénols. | • Appliquer les règles de Holleman au cas du phénol. | Le rôle du groupement -OH dans la réactivité sera mis en évidence mais non justifié. |
| V. ANILINE | | |
| Préparation<br>Basicité<br>Substitution ; protection de la fonction amine par acylation et régénération.<br>Importance:<br>– existence d'autres amines aromatiques;<br>– diazotation et ses applications :<br>- hydrolyse,<br>- Sandmeyer,<br>- copulation,<br>- désamination. | • Comparer la basicité de l'aniline avec celle de $NH_3$ et des amines aliphatiques.<br>• Savoir appliquer les règles de Holleman à l'aniline et à son dérivé acylé. | On traitera la réduction par le Fer et par $H_2/CuCO_3$ du nitrobenzène.<br>On fera un chcix, intéressant du point de vue industriel, de ramine pour la diazotation et d'un phénol ou d'une autre amine aromatique pour la copulation. |
| VI. COMPOSÉS AYANT UN INTÉRÊT BIOLOGIQUE | | |
| VI.1. Acides α-aminés.<br>Formule generale.<br>Chiraliié.<br>Propriétés physico-chimiques. | • Faire le classernent des priorités des substituants d'un carbone asymétrique. En déduire la configuration absolue.<br>• Savoir représenter les molécules en perspective de Cram et en projection de Fischer.<br>• Connaître l'existence des différentes formes en fonction du pH. | A propos de chiralité, on introduira la nomenclature R-S.<br>On se limitera aux molécules à un carbone asymétrique.<br>Le classernent devra se faire au maximum au deuxièrne rang.<br>Aucun calcul ne sera demandé à l'examen. |
| VI.2. Le glycérol.<br>Importance biilogique et industrielle.<br>Obtentions industrielles. | • Savoir que la plupart des corps gras sont des triesters du glycérol.<br>• Connaître les méthodes d'obtention industrielle du glycérol. | Insister sur saponification et corps gras.<br>Signaler les résines glycérophtaliques que l'on retrouvera au chapitre suivant. |
| **VII. POLYMÈRES** | | |
| Réactions de poiyaddiiion et de polycondensation. | • Connaitre les monomères, leurs obtentions et le motif élémentaire du polymere dans les cas suivants:<br>– polyéthylène,<br>– PVC. | L'initiation de la polyaddiiion sera vue succincternent.<br>Il faut situer l'importance industrielle des polymères.<br>On pourra citer d'autres polymères. |



| PROGRAMME | EXIGENCES ÉLÈVE | INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES |
|---|---|---|
| Étude des propriétés physicochimiques en liaison avec la structure. | – polystyrène,<br>– polyamide (nylon 6-6),<br>– polyester (ex: Tergal, resine glycérophtalique)<br>• Connaitre la signification des termes :<br>– thermoplastique,<br>– thermodurcissable,<br>– élastomère,<br>– réticulation. | |
| **VIII. STRATÉGIE DE LA SYNTHÈSE ORGANIQUE** | | |
| A **l'aide d'exemples bien choisis, on montrera l'intérêt de parvenir à des synthèses efficaces, la nécessité de recourir à des groupements protecteurs,** l'importance des **méthodes d'analyse et de purification.** | • Savoir concevoir une suite de réactions conduisant à un produit donne.<br>• Choisir judicieusement les réactions et leur enchainement. | Cette partie du programme a pour objectif essentiel d'utiliser les notions acquises durant les années de Première et Terminate.<br>Elle doit représenter te quart du volume horaire de chimie organique et sera répartie sur l'année entière.<br>Elle doit permettre de montrer la démarche suivie dans l'élaboration de produits d'intérêt industriel. |

# TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE

## (5 heures hebdomadaires)

## Arrêté du 9 mars 1993

*(BO Hors série du 30 décembre 1993- Tome III - Brochure 3 bis)*

**L'horaire de travaux pratiques de laboratoire est réparti en deux parties égales entre analyse quantitative et analyse organique et synthèse.**

**Les techniques utiles du laboratoire ayant été acquises en classe de Première, les séances de T.P. ont pour but de développer les savoir-faire expérimentaux et l'autonomie des élèves dans les domaines de l'analyse quantitative et de la synthèse. En particulier, on sera attentif à la précision et à la fiabilité des résultats quantitatifs, au rendement et aux critères de pureté en synthèse.**

**Les Travaux Pratiques sont aussi un auxiliaire précieux à la compréhension du cours correspondant. C'est pourquoi il est souhaitable qu'un même enseignant assure cours et TP. La structure « type TP » favorise cet échange qui conduit, au travers d'une approche expérimentale, à une meilleure appropriation des contenus théoriques ou à un approfondissement technique ou documen-**