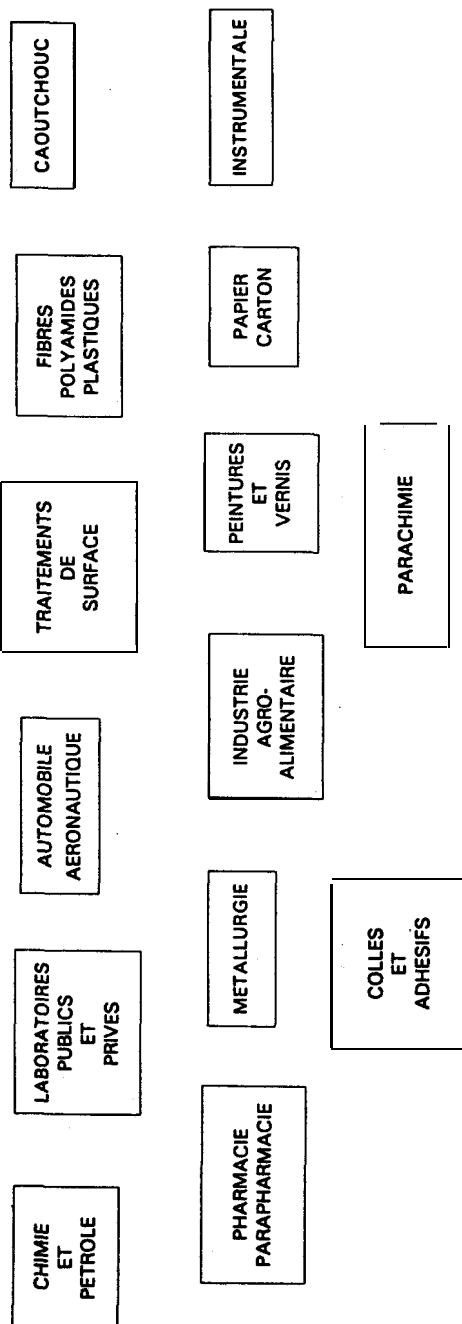


TABLEAU II

SECTEURS D'ACTIVITE



COURS DE CHIMIE

I. CLASSE DE PREMIÈRE

Arrêté du 10 juillet 1992

(BO hors série du 24 septembre 1992)

(Tome III - Brochure 3)

L'horaire hebdomadaire est réparti en deux parties égales entre « chimie générale et minérale » et « chimie organique ».

Le cours est illustré par l'étude de situations concrètes et la présentation d'expériences. Il est en relation étroite avec la formation dispensée en Travaux Pratiques et Techniques de Laboratoire.

L'objectif principal de la classe de première est de faire comprendre qu'une réaction chimique se produit par coupure et formation de liaisons chimiques. L'élève doit distinguer réaction totale et équilibre, tant en phase gazeuse qu'en solution ou dans un système polyphasé. Il doit pouvoir prendre en compte l'aspect énergétique associé à la réaction.

Il est aussi amené à comprendre, ou à prévoir, le comportement de composés mis en contact et les conditions expérimentales que l'on doit respecter.

Les principes généraux étudiés en chimie générale trouvent leur application en chimie minérale et en chimie organique et sont illustrés en travaux pratiques.

On favorisera aussi un comportement raisonné lors de l'étude des propriétés chimiques des ions en solutions aqueuse et dans le cadre de l'analyse quantitative minérale.

En chimie organique, l'élève, après la classe de première, devra posséder des éléments de nomenclature systématique, maîtriser l'écriture des formules semi-développées et des équations chimiques, avoir assimilé la notion de fonction organique et connaître les comportements chimiques de chacune d'elles, reconnaître les principaux types de réactions. Il confortera ses connaissances théoriques en les mettant en application en travaux pratiques (préparations).

A titre indicatif on peut donner la pondération suivante:

Chimie générale et minérale :

- Structures et liaisons 6 semaines
- Oxydoréduction 5 semaines
- Equilibres 7 semaines
- Equilibres ioniques 13 semaines
- Chimie minérale 4 semaines

Chimie organique:

- Squelette carboné et alcènes 8 semaines
- Halogénoalcane et organomagnésiens 8 semaines
- Alcools et amines 8 semaines
- Aldéhydes, cétones, acides et dérivés 10 semaines.

La complémentarité et l'interpénétration des disciplines (en particulier physique, chimie, technologie) impliquent des pratiques interdisciplinaires. Celles-ci peuvent revêtir différents aspects : référence à des prérequis ou à des applications enseignées dans un autre cours, harmonisation des progressions de chacune des disciplines, travail en équipe sur un thème scientifique ou technologique.

Il conviendra également d'entraîner les élèves à la recherche bibliographique et à la consultation d'articles ou d'ouvrages. Ceci pourra déboucher sur la réalisation de résumés de lecture sous forme rédigée, de plans détaillés ou de schémas.

1. CHIMIE GÉNÉRALE

PROGRAMME	EXIGENCES ÉLÈVE	INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES
-----------	-----------------	------------------------------

I. STRUCTURES ET LIAISONS

Atomes: rappels sur la structure des atomes.

Rappels sur la classification périodique.

Notion de famille chimique.

La liaison covalente: le modèle de Lewis.

Données géométriques sur quelques molécules et quelques ions polyatomiques: H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , HCl , H_2O , NH_3 , CH_4 , NH_4^+ , ions complexes.

Interprétation par la méthode VSEPR dans les cas simples.

La liaison covalente polarisée: concept d'électronégativité.

Cristaux ioniques: Structures du type NaCl et CsCl.

- Connaître la règle de l'octet, la notion de doublet électronique.
- Savoir écrire la formule de Lewis des atomes.
- Faire le lien entre le nombre d'électrons sur la couche externe et l'appartenance à une famille chimique.

- Savoir écrire la formule de Lewis de quelques molécules simples.
- Savoir utiliser des données sur l'électronégativité pour prévoir le caractère polaire d'une liaison.
- Connaître l'ordre de grandeur des enthalpies de liaison.
- Mémoriser la valeur de quelques angles entre liaisons: 180°, 120°, 109°.

- Savoir représenter schématiquement la maille de type NaCl et celle de type CsCl.

Étude succincte: il s'agit de se donner les moyens d'interpréter certains points ultérieurs du programme.

On ne parlera pas de sous-couches électroniques.

Il n'est pas indispensable d'aborder le problème du remplissage des sous-couches d et f.

On se limitera à l'étude succincte des colonnes IA à VIIA.

La mise en commun d'un doublet d'électrons pour arriver à la structure du gaz rare constitue un bon modèle explicatif à ce niveau.

On parlera:

- de covalence simple et multiple (σ et π),
- de longueur de liaison,
- d'enthalpie de liaison,
- du caractère polaire de la liaison.

On s'inspirera d'ions et molécules rencontrés en TP (acides, ions complexes...).

Toute définition théorique d'une échelle d'électronégativité est hors programme.

Tous les calculs faisant intervenir les grandeurs macroscopiques (M, p...) sont à exclure.

PROGRAMME	EXIGENCES ÉLÈVE	INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES
-----------	-----------------	------------------------------

Liaison ionique. Quelques propriétés physiques des cristaux ioniques.

Un exemple de liaison intermoléculaire: la liaison hydrogène.

- Savoir que tout solide ionique est électriquement neutre.
- Savoir que la liaison ionique est non directionnelle.

- Connaître l'existence de liaisons intermoléculaires.
- Savoir comparer l'ordre de grandeur de l'énergie de cette liaison et d'une liaison covalente.

Les notions de maille, rayon ionique, neutralité électrique seront abordées, ainsi que l'ordre de grandeur des énergies de cohésion, en relation avec les propriétés physiques du cristal.

On admettra que l'interaction électrostatique et l'arrangement régulier des ions sont les facteurs qui gouvernent la structure.

Les changements d'état de l'eau illustrent cet exemple.

II. OXYDORÉDUCTION

Oxydation par voie sèche de quelques métaux.

Oxydation en solution ou au contact d'une solution.

Action de H_{aq}^+ ou d'un cation métallique sur un métal.

Première notion de couple redox.

Classement des couples redox.

Potentiel standard.

Oxydation en solution aqueuse par d'autres oxydants tels que Cl_2 , ClO^- , NO_3^- , MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$.

Écriture de demi-équations électroniques et d'équations bilans.

III. ÉQUILIBRES

Variation d'enthalpie au cours d'une réaction: définition.

Loi des gaz parfaits.

Équations de réactions totales.

Savoir écrire les équations des réactions et les équilibrer.

- Connaître les définitions:
 - d'un oxydant
 - d'un réducteur
 - d'une réaction d'oxydoréduction.
- Prévoir une réaction d'oxydoréduction d'après les valeurs des potentiels normaux.
- Savoir écrire une demi-équation redox.
- Savoir équilibrer un bilan redox en milieu acide.

- Connaître la signification de ΔH et de son signe.

- Savoir utiliser $pV = nRT$.
- Savoir conduire des calculs portant sur quantité de matière, volume, masse.

Ce cours sera fait en liaison avec l'étude des métaux. Coxydant sera le dioxygène.

On traitera cette partie de cours en relation avec les TP.

On équilibrera les demi-équations avec H_{aq}^+ ou OH^- . On n'utilisera pas les nombres d'oxydation.

La formule de Nernst n'est pas au programme.

L'emploi des dérivés du chrome se fera en respectant les normes légales de sécurité et sera limité aux cas où il n'y aurait pas d'autres couples redox utilisables.

On définira la variation d'enthalpie comme la quantité de chaleur mise en jeu au cours d'une réaction chimique à pression constante. Cette partie du programme ne donnera pas lieu à des calculs (la loi de Hess ne sera pas utilisée).

On s'assurera que ces notions ont été acquises et on fera le lien avec l'enseignement de Physique.

PROGRAMME	EXIGENCES ÉLÈVE	INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES
-----------	-----------------	------------------------------

Notion d'équilibre chimique.

- Savoir énumérer les paramètres définissant un équilibre chimique.

On prendra des exemples de réactions en phase homogène (liquide ou gaz) et en phase hétérogène.

La notion d'équilibre métastable, ne sera pas abordée.

Lois qualitatives de déplacement des équilibres :

- influence de la température,
- influence de la pression pour les gaz,
- influence de l'adjonction ou du retrait d'un des constituants de l'équilibre.

- Savoir énoncer les différentes lois.
- Savoir les appliquer pour prévoir le sens de déplacement d'un équilibre lors de la variation d'un paramètre.

On montrera le rôle des différents paramètres: température, pression totale, adjonction de l'un des réactifs, de l'un des produits ou d'un gaz inerte.

Toute cette étude doit être essentiellement qualitative et concrète. L'étude de la variance est hors programme.

Il s'agit de faire maîtriser la notion de pression partielle puis de faire comprendre qu'à l'équilibre, que l'on parte de proportions stoechiométriques ou non, des molécules de réactifs et de produits coexistent. On précisera, sans développer, que l'on peut connaître expérimentalement les pressions partielles.

Loi d'action de masse:

- Equilibres homogènes :

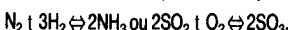
- énoncé relatif aux pressions partielles des gaz ; application à des synthèses industrielles.

- Savoir écrire la constante K.
- Savoir déterminer la composition d'un mélange à l'équilibre.
- Savoir calculer les pressions partielles à partir de la pression totale.

On précisera que la loi d'action de masse ne s'applique qu'aux milieux dilués.

On ne parlera pas d'activité.

Aucune démonstration de la loi d'action de masse n'est au programme. On cherche, avant tout, à faire appliquer la loi à des équilibres importants tels que :

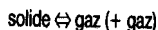


On écrira par exemple pour la synthèse de l'ammoniac :

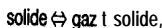
$$K = \frac{(P_{\text{NH}_3}/P_0)^2}{(P_{\text{N}_2}/P_0)(P_{\text{H}_2}/P_0)^3} \text{ où } P_0 \text{ est la pression de référence.}$$

Il ne s'agit pas ici de faire l'étude exhaustive de ces équilibres ; il s'agit seulement de pouvoir écrire la loi d'action de masse par extension de l'expression vue pour les gaz. On pourra par exemple appuyer sur les équilibres acido-basiques ou de complexation qui seront largement étudiés ultérieurement. On écrira donc la loi d'action de masse relative aux concentrations sans justification.

- Equilibres hétérogènes : expression de la loi d'action de masse pour quelques cas simples du type



ou



PROGRAMME	EXIGENCES ÉLÈVE	INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES
-----------	-----------------	------------------------------

IV. ÉQUILIBRES IONIQUES

Equilibres acido-basiques:

Autoprotolyse de l'eau.

Définitions des acides et des bases forts et faibles, d'un couple acido-basique, du pK_A .

Rappel de la définition du pH.

Mesure du pH :

- indicateurs colorés, papier pH.

- pH-métrie : tracé et exploitation de quelques courbes de dosage :

- acide fort/base forte
- acide faible/base forte
- base faible/acide fort.

- Connaître:

- la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

- la valeur $K_e = 10^{-14}$ à 25 °C.

- Savoir distinguer un acide fort, une base forte, un couple acido-basique.
- Savoir écrire la constante K_A .
- Connaître la définition du pH.
- Savoir utiliser la relation

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$$

pour déterminer la répartition entre les deux espèces d'un couple acide-base, le pH étant connu.

- Savoir exploiter une courbe de dosage (point d'équivalence, choix d'un indicateur coloré, zone tampon) et calculer une concentration inconnue.

Cette exploitation comportera :

- la détermination du point d'équivalence et le calcul de concentration ;
- le choix d'un indicateur coloré ;
- la comparaison de l'allure des courbes de dosage de fonctions fortes et de fonctions faibles ;
- la détermination de la composition de la solution à diverses étapes du dosage à partir de la valeur du pH lue sur la courbe. On écrira les équations d'électroneutralité, de conservation de la matière, et la loi d'action de masse ;
- l'illustration de la notion de tampon.

Equilibres solide/ions en solution :

- exemples
- solubilité d'un sel
- définition du produit de solubilité ; conditions de précipitation
- effet d'ion commun.

- Savoir définir la solubilité d'un composé.

• Connaître la relation entre s et K_s en solution aqueuse.

• Calculer un produit ionique et l'utiliser pour savoir s'il y a précipitation.

• Appliquer le cas de déplacement des équilibres (effet d'ion commun, variation de pH).

On se limitera à une étude qualitative en relation avec les TP d'analyse qualitative et quantitative (gravimétrie, argentimétrie).

Les dosages potentiométriques ne sont pas au programme de première ; par contre, on pourra utiliser un voltmètre électronique associé à une électrode de mesure et une électrode de référence pour déterminer la concentration d'un ion en solution : il suffira pour cela d'admettre qu'à partir de la mesure et d'une formule — qui est donnée pour chaque cas — il est possible de calculer la concentration cherchée.

Equilibres de formation ou dissociation d'un complexe en solution aqueuse.

Constante de formation et de dissociation.

- Connaître les termes : ligand, ion ou atome central.

• Connaître quelques complexes (formule, couleur).

• Savoir écrire l'expression de K_D ou K_F .

On se limitera à une étude qualitative en relation avec les TP d'analyse qualitative et quantitative.

On ne parlera pas de nomenclature (notion abordée en terminale).

La géométrie est étudiée dans le chapitre structures et liaisons.

2. CHIMIE MINÉRALE

PROGRAMME	EXIGENCES ÉLÈVE	INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES
-----------	-----------------	------------------------------

I. MÉTAUX ET DÉRIVÉS

Présentation succincte des propriétés macroscopiques des métaux.

Structures cristallines typiques de quelques métaux.

Liaison métallique.

Rappel sur le caractère réducteur des métaux.

Métallurgie d'un des métaux suivants:

- aluminium,
- fer,
- cuivre.

- Savoir dessiner les mailles des systèmes :
 - cubique centré,
 - cubique à faces centrées.
- Savoir écrire et équilibrer les équations des réactions.
- Savoir commenter le procédé d'obtention d'un métal.

Il s'agit de faire comprendre quels sont les points communs aux métaux sur le plan macroscopique, puis de décrire les structures cubique et hexagonale compactes en sachant citer pour chacune un exemple précis.

Tout calcul de compacité est hors programme.

Cette partie permettra d'appliquer certaines notions étudiées en chimie générale.

II. ALLIAGES

Alliages: existence, intérêt.

Il est conseillé d'aborder cette question d'un point de vue très concret et pratique : à partir de deux ou trois exemples de métaux et d'alliages, montrer comment ces derniers possèdent des propriétés particulières intéressantes dont on donnera quelques applications.

Toute étude systématique est exclue.

3. CHIMIE ORGANIQUE

PROGRAMME	EXIGENCES ÉLÈVE	INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES
-----------	-----------------	------------------------------

I. LE SQUELETTE CARBONÉ

Détermination d'une formule moléculaire.

Déterminer une composition centésimale puis trouver une formule connaissant la masse molaire.

On donnera la valeur de la masse molaire sans faire les calculs liés à la méthode de détermination de celle-ci.

Liaison carbone-carbone simple, double, triple, délocalisée.

- Connaître la valeur des angles entre liaisons sur un même carbone.

Les notions de seconde seront rappelées brièvement.

PROGRAMME	EXIGENCES ÉLÈVE	INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES
-----------	-----------------	------------------------------

- données géométriques ;
- liaison C-H, liaisons simples et multiples :

- C-hétéroatomes (O, Cl, N),
- C-métal.

- bases de nomenclature ;
- énantiométrie dans le cas d'un seul carbone asymétrique ;
- polarité des liaisons carbone-autre atome.

- Reconnaître les principaux groupes fonctionnels et nommer les fonctions.

- Trouver les formules développées possibles à partir d'une formule brute donnée.

- Connaître les noms des chaînes carbonées et des substituants ; nommer des alcanes.

- Notions de stéréo-isométrie :

- reconnaître un atome de carbone asymétrique ;
- savoir représenter un couple de deux inverses optiques.

- Situer du point de vue de l'électronégativité C, O, N, X, H, les uns par rapport aux autres et en déduire la polarité des liaisons.

Cette étude s'appuiera largement sur l'utilisation des modèles moléculaires.

La nomenclature R et S sera vue en terminale.

Outre les principes généraux, les règles de nomenclature seront vues au début de chaque fonction.

Le cycle benzénique sera évoqué uniquement dans le but de comprendre la signification de son écriture.

On utilisera la représentation de Cram (perspective).

II. ALCÈNES

Isomérisme Z-E.

Additions :

- halogènes (Br₂, Cl₂),
- HCl et HBr (règle de Markownikow, effet Karash),
- hydratation,
- hydrogénation catalytique,
- synthèse oxo.

Oxydations :

- coupure oxydante,
- époxydation ; hydrolyse.

- Rechercher les isomères (y compris Z-E) et les nommer.

- Écrire les équations des réactions d'addition sur un alcène.

- Connaître l'importance des conditions expérimentales.

- Savoir écrire l'équation de la coupure oxydante de la double liaison.

La terminologie cis-trans, encore utilisée, ne sera pas oubliée.

On pourra, à propos de l'addition électrophile de HBr, donner quelques éléments de mécanisme. Ceffet Karash sera présenté de façon succincte : on signalera l'existence d'un radical comme intermédiaire réactionnel.

III. HALOGENOALCANES

Obtention.

Réactions de substitution ; applications.

Réactions d'élimination ; applications.

Importance industrielle.

- Savoir nommer un halogénoalcane.

- Savoir écrire les équations des réactions et distinguer leur type :

- lors de leur préparation :
 - substitutions sur le méthane,
 - additions sur les alcènes,
 - substitution de R-OH par HX ou PCl₅,
 - action de PCl₅ sur les cétones,
- et lors de leur utilisation :

- Substitutions :
 - par H₂O, OH⁻,
 - par CN⁻,
 - par NH₃.

Les mécanismes seront vus en terminale ; on se limitera aux équations-bilans.

On mettra l'accent sur la différence entre réactions de substitutions et d'additions.

On parlera de la toxicité.

PROGRAMME	EXIGENCES ÉLÈVE	INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES
-----------	-----------------	------------------------------

- éliminations:
 - de H-X,
 - de 2 H-X (nomenclature des alcynes).
- Connaître l'intérêt industriel:
 - solvants,
 - intermédiaires de synthèse:
 - directe,
 - via R-Mg-X.

IV. ORGANOMAGNÉSIENS

Obtention.

Caractéristiques.

Applications en synthèse organique.

- Savoir les nommer.
- Connaître:
 - le mode de préparation,
 - les réactions avec H_2O , O_2 , R-OH,
 - les précautions à prendre lors de la synthèse.
- Savoir écrire les réactions d'addition sur:
 - aldéhyde,
 - cétone,
 - époxyde,
 - ester,
 - nitrile,
 - CO_2 .

Donner les conditions expérimentales précises.

Citer des exemples précis.

V. ALCOOLS

Existence de 3 classes d'alcools.

Acidité du H de O-H.

Mobilité du -OH.

Déshydratation.

Oxydation des alcools.

- Savoir nommer les alcools.
- Reconnaître la classe d'un alcool.
- Connaître les différences de réactivité selon la classe.
- Connaître les conditions expérimentales précises pour les deux types de déshydratations...
- Savoir écrire les équations d'oxydoréduction équilibrées (après écriture des demi-équations redox).

On mettra en évidence la différence de comportement des 3 classes d'alcools (les TP en seront une bonne occasion).

A propos de la déshydratation, on introduira la nomenclature des éther-oxydes.

La réaction d'estérification sera mentionnée mais son étude précise sera faite dans le chapitre sur les acides carboxyliques.

VI. AMINÉS

Préparations à partir de l'ammoniac.

Basicité.

Passage aux amides et aux nitriles.

- Savoir nommer les amines.
- Connaître les méthodes de préparations d'Hoffmann et de Sabatier.
- Savoir écrire l'équation de réaction:
 - d'une amine sur l'eau
 - d'une amine sur un acide.
- Connaître l'action des amines sur les principaux indicateurs colorés.

La basicité des 3 classes d'amines sera comparée à partir des données expérimentales; toute interprétation théorique est exclue.

On donnera quelques applications industrielles des ions ammonium quaternaires.

PROGRAMME	EXIGENCES ÉLÈVE	INSTRUCTIONS ET COMMENTAIRES
-----------	-----------------	------------------------------

- Savoir écrire l'équation de la réaction entre une amine et un acide carboxylique, suivie de déshydratation, et savoir que ces réactions sont réversibles.

VII. ALDÉHYDES ET CÉTONES

Ce chapitre peut être traité en liaison avec les TP de synthèse.

Dérivés cristallisés caractéristiques (y compris ceux à noyaux aromatiques).

Oxydation: caractère réducteur des aldéhydes; cas des cétones cycliques.

Hydrogénation; réaction de Clemmensen; action des hydrures métalliques.

Enols et ions énolates: existence, conséquences (réactions d'aldolisation, cétoalimination, crotonisation, halogénéation en α du carbone fonctionnel).

Acétalisation: introduction de la notion de protection du groupement fonctionnel.

- Distinguer aldéhydes et cétones.
- Les nommer.
- Savoir écrire les équations de réaction de formation des dérivés caractéristiques.
- Savoir écrire les équations équilibrées des réactions redox.
- Distinguer aldéhyde et cétone à travers leurs propriétés chimiques.
- Savoir écrire l'équation d'une:
 - aldolisation,
 - cétoalimination,
 - crotonisation,
 - halogénéation en α .
- Savoir protéger (et régénérer) la fonction.

Il s'agit avant tout de mettre en évidence les points communs et les différences puis de montrer l'importance de certaines réactions en synthèse. On donnera donc des exemples précis (produits industriellement importants).

VIII. ACIDES CARBOXYLIQUES ET DÉRIVÉS

Acidité.

Etude de l'estérification.

Passage aux dérivés des acides: chlorures, anhydrides, esters, amides, nitriles.

Esters:

- préparation à partir des chlorures ou anhydrides,
- hydrolyse,
- saponification.

Chlorures, anhydrides d'acides, nitriles: utilisation en synthèse.

- Savoir nommer les acides, les esters, les amides, les nitriles, les chlorures d'acides et les anhydrides d'acides.
- Savoir écrire la réaction d'estérification; prévoir qualitativement les déplacements d'équilibre. Faire le lien avec le chapitre « alcools » (différence de réactivité des classes d'alcool).
- Savoir écrire les diverses équations de réaction conduisant aux dérivés d'acide.
- Distinguer réaction équilibrée et réaction totale.

(En liaison avec le cours de chimie générale).

(En liaison avec le cours de chimie générale et les TP).

On mettra l'accent sur les applications à partir d'exemples concrets.