

# CHIMIE - PROGRAMMES DETAILLES - 1ère Année

## SECTION PHYSIQUE CHIMIE (PC)

CHARGE HORAIRE : 5 h/Semaine (cours : 3H ; T.D : 1H ; T.P. : 1 H)

### CHAPITRE I

#### ATOMISTIQUE

Horaire total réservé à l'atomistique = 16 heures Soit 4 semaines (12 h cours + 4 h TD)

##### 1) CONSTITUANTS DE L'ATOME :

Electron, proton, neutron, quark. Numéro atomique et nombre de masse . isotopes.

##### 2) PHOTONS.

Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (séries de Lyman,Balmer et Paschen). Présentation de la relation de Rydberg.

##### 3) THEORIE DE BOHR :

Systèmes hydrogénoïdes; Application : Définition et calcul de l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes;

##### 4) L'ATOME D'HYDROGENE EN MECANIQUE ONDULATOIRE :

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

##### 5) ATOMES A PLUSIEURS ELECTRONS :

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

##### 6) CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS ATOMIQUES :

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

### CHAPITRE II

#### LIAISONS CHIMIQUES

Horaire total réservé aux liaisons chimiques = 20 heures (Soit 5 semaines (15 h cours + 5 h T.D)

##### 1) STRUCTURE DE LEWIS :

Règle de l'octet. Apports et insuffisances de la théorie de Lewis.

La règle des 18 électrons sera présentée comme une extension de la règle de l'octet à partir de la 4ème période. On traitera les exemples de  $\text{CO}_2$  et  $\text{SO}_4^{2-}$

##### 2) Liaison covalente délocalisée :

Mésomérie et résonance. On traitera les exemples de  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

### 3) Théorie des orbitales moléculaires :

Diagrammes énergétiques des molécules diatomiques de type A<sub>2</sub> et AB.

Pour étudier les orbitales moléculaires, on suivra une démarche descriptive et succincte qui consiste à présenter les O.M. comme le résultat de la combinaison linéaire des fonctions d'onde des O.A. on se limitera aux fonctions d'onde faisant intervenir les O.A. 1s, 2s et 2p. On expliquera ensuite les formes des O.M. liantes et antiliantes à partir du recouvrement des O.A. (recouvrements axial et latéral), dans le cas des molécules homonucléaires A<sub>2</sub> et hétéronucléaires AB.

Donner l'ordre général de remplissage des orbitales moléculaires en signalant les exceptions de O<sub>2</sub> et F<sub>2</sub>

On se limitera aux coordinences inférieures ou égales à six. Traiter des exemples de molécules où tous les doublets sont liants et des exemples de molécules possédant à la fois des doublets liants et non liants.

### 4) Prédiction de la géométrie des molécules par la méthode VSEPR.

On expliquera cette théorie à travers les trois cas d'hybridation sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup> et sp

### 5) Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques.

Les propriétés magnétiques des complexes seront évoquées : On prendra les exemples des hybridations d<sup>2</sup> sp<sup>3</sup> et sp<sup>3</sup> d<sup>2</sup>

### 6) Théorie du champ cristallin :

Application aux complexes octaédriques et tétraédriques. On insistera sur la relation entre le moment dipolaire d'une molécule et sa configuration spatiale.

### 7) Liaisons covalentes polaires :

Moment dipolaire. Caractère ionique partiel.

## CHAPITRE III

### THERMODYNAMIQUE

Horaire réservé = 28 heures Soit 7 semaines : 21 h de cours + 7 h de T.D.

#### 1) Le premier principe de la thermodynamique et ses applications.

##### a- Notions générales :

Systèmes, état d'un système (variables d'état : extensives et intensives). Système en équilibre - système en évolution (transformations réversible et irréversible)

##### b- Notions de chaleur et de travail :

- Notion de chaleur : Chaleur de transformation à pression constante et à volume constant. Capacités calorifiques et chaleurs massiques c<sub>p</sub> et c<sub>v</sub>

- Notion de travail : Travail réversible et irréversible d'une transformation isotherme de gaz parfait.

##### c - Le premier principe de la thermodynamique :

- Notion de fonction d'état : La différentielle totale exacte (expression mathématique et propriétés).

- Énoncé du premier principe : L'énergie interne est une fonction d'état ( $dU = dW + dQ$  ;  $DU = W + Q$ )

##### d- Applications :

- Transformation physico-chimique

- Enthalpie d'une transformation physicochimique.

- Relation entre  $\Delta_r H(Q_p)$  et  $\Delta_r U(Q_v)$  d'une réaction chimique - première et deuxième lois de joule.

- Enthalpies de changements d'état d'un corps pur.

- Variations des chaleurs de réaction avec la température : Loi de Kirchhoff.

- Enthalpie de formation d'un composé

- Détermination de l'enthalpie d'une réaction chimique . Énoncé de la loi de Hess;

- Détermination de l'enthalpie de la liaison covalente

- Détermination de l'enthalpie réticulaire d'un cristal ionique (cycle de Born-Haber)

#### 2) Le deuxième principe de la thermodynamique

a - Introduction : évolutions spontanées.

b - Énoncé du second principe. Notion d'entropie

c - Entropie d'un système isolé subissant soit une transformation réversible, soit une transformation irréversible.

d - Interprétation statistique de l'entropie.

Relation entre l'entropie et le désordre moléculaire

e - Calcul de la variation d'entropie d'un corps pur subissant une variation de température ou un changement d'état physique.

### 3) Le troisième principe de la thermodynamique et l'enthalpie libre.

a - Énoncé du troisième principe de la thermodynamique. Calcul de l'entropie absolue d'un corps pur à une température T.

b - Calcul de la variation d'entropie d'une réaction chimique à partir des entropies absolues

c - Calcul de la variation d'enthalpie libre d'une réaction à partir des enthalpies de formation

d - Expression différentielle de l'enthalpie libre d'une transformation physico-chimique en fonction de la température et de la pression.

## CHAPITRE IV

### *EQUILIBRES EN SOLUTIONS*

**Horaire réservé = 8 Heures Soit 2 semaines = 6h. de cours + 2h. de T.D.**

**Tirage Acide-Base - Horaire réservé = 1 semaine Soit 3 h cours + 1 h de T.D**

**Les équilibres d'Oxydo-réduction - Horaire réservé = 1 semaine Soit 3h. cours + 1 h. de T.D.**

#### 1) Les équilibres acido-basiques

##### *a- Les électrolytes en milieu aqueux.*

Le coefficient de dissociation d'un électrolyte. Loi de dilution d'Ostwald. On définira la force des électrolytes. On donnera des exemples d'électrolytes forts et faibles.

On énoncera la loi d'Ostwald et on la démontrera.

##### *b- Définitions des acides et des bases selon la théorie de Brønsted.*

La théorie d'Arrhénius sera brièvement évoquée.

- Force des acides et des bases. On rappellera les définitions des constantes d'acidité et de basicité des acides et des bases faibles ainsi que la relation entre  $K_a$  et  $K_b$  d'un acide et de sa base conjuguée.

Toutes ces notions figurent dans le programme de l'enseignement secondaire.

- Effet de nivellement de l'eau

##### *c- Calcul du pH des solutions aqueuses.*

On rappellera la méthode générale de calcul du pH : écriture des équations chimiques suivie des équations mathématiques décrivant l'état de la solution.

Résolution du système d'équations après avoir proposé les approximations nécessaires qu'il faut vérifier.

Baser le calcul sur les réactions prépondérantes avec utilisation du diagramme de prédominances.

Présenter quelques applications de calcul de pH parmi les suivantes : acide fort, base forte, acide et base faibles, solutions de sels, polyacides et polybases.

##### *d - Tirages acide-base*

##### *e- Solution tampon*

- Définition

- Différentes méthodes utilisées pour préparer une solution tampon.

- Calcul du pH d'une solution tampon.

- Propriétés des solutions tampon : effet de la dilution et effet de l'addition d'une faible quantité d'acide fort ou de base forte.

- Notion de pouvoir tampon.

#### 2) Les équilibres de solubilité

##### *a- Solubilisation d'un cristal ionique*

- Effet de la constante diélectrique du solvant
- Effet de la solvatation (effet du moment dipolaire)

***b- Définitions du produit de solubilité et de la solubilité d'un cristal ionique.***

***c-Conditions de précipitation.***

***d- Déplacement de l'équilibre de solubilisation.***

- effet d'ion commun.
- influence de la formation d'un complexe.
- effet du pH.

**3) Les équilibres d'oxydo-réduction**

***a- Couples redox.***

Nombre d'oxydation Réaction d'oxydo-réduction

***b- f.e.m. d'une pile avec la convention de présentation des piles.***

Potentiels d'électrodes et potentiel standard

- Définition et description de la pile Daniell.
- Différents types d'électrodes : électrode en métal actif, électrode inerte, électrode à gaz, électrode métal-sel insoluble

***c- Equation de Nernst et ses applications :***

- Démonstration de l'équation
- Expression du potentiel d'électrode
- Calcul de la f.e.m. d'une pile et prévision du sens spontané des réactions d'oxydo-réduction.
- Calcul de la constante d'équilibre des réactions d'oxydo - réduction.
- Piles de concentrations.

***d- Tirages potentiométriques.***

## CHAPITRE V

### CINETIQUE CHIMIQUE

**Horaire réservé : 2 semaines Soit 6h de cours + 2 h de T.D**

***1) Vitesse de réaction. Loi de vitesse***

- Vitesse de réaction. On étudiera les vitesses des réactions en phase homogène, en considérant le volume du système constant.
- Loi de vitesse : Notions d'ordre global, d'ordre partiel et de constante de vitesse.
- Dégénérescence de l'ordre. Cas où l'un des réactifs est en grand excès, en particulier lorsque ce réactif est le solvant.
- Temps de demi-réaction.

***2) Détermination de l'ordre de réaction.***

- Méthode intégrale. On traitera respectivement les réactions d'ordre zéro, un et deux. On attirera l'attention sur la relation qui existe entre l'ordre de la réaction et la dimension de la constante de vitesse d'une part et l'expression du temps de demi-réaction en fonction de la concentration initiale du réactif d'autre part. On présentera aussi la méthode (différentielle) des vitesses initiales.
- Méthode différentielle. Molécularité, processus élémentaires, intermédiaires de réactions, approximation de l'état quasi-stationnaire (se limiter à un exemple simple) et approximation de l'étape cinétiquement déterminante (se limiter à un exemple).
- Mécanismes réactionnels en cinétique homogène. Cette partie du cours sera illustrée par une manipulation pratique (exemple = étude de la réaction persulfate-iodure).

### **3) Influence de la température. Energie d'activation**

- Loi d'Arrhénius. On présentera la relation d'Arrhénius liant la constante de vitesse à la température et on définira par la même occasion la notion d'énergie d'activation.
- Théorie du complexe activé. catalyse. On se contentera de décrire le profil (ou diagramme) énergétique de la réaction, en mettant en exergue la notion de catalyseur comme moyen d'abaisser la barrière énergétique correspondant à l'énergie d'activation.

## **PROGRAMME DE TRAVAUX PRATIQUE SECTION PHYSIQUE-CHIMIE**

**Horaire = 1 H/Semaine avec un total de 24 heures**

### **1 - Equilibres acido-basiques :** ( 3 heures )

- Dosage volumétrique à l'aide d'indicateurs colorés.
- Dosage volumétrique pH-métrie.

### **2 - Préparation de solutions tampon .** ( 3 heures )

### **3 - Equilibres d'oxydo -réduction :** ( 3 heures )

- Dosage volumétrique utilisant un indicateur coloré ( dosage de l'iode par le thiosulfate).
- Dosage potentiométrique (FeII par le bichromate).

### **4 - Préparation de solutions titrées** ( 3heures )

### **5 - Détermination d'une constante d'équilibre par la méthode du coefficient de partage** ( 3 heures )

### **6 - Détermination du produit de solubilité d'un sel peu soluble ( $Li_2 CO_3$ ).** ( 3 heures )

### **7- Cinétique chimique (réaction persulfate - iodure ).** ( 3 heures )

### **8 - La pile Daniell** ( 3 heures).