Royaume du Maroc
Ministère de l'éducation nationale de l'enseignement supérieur de la formation des cadres et de la recherche scientifique

CLASSES PRÉPARATOIRES AUX GRANDES ÉCOLES

Voie : Technologie et sciences industrielles (TSI)

PROGRAMME DE CHIMIE
Seconde année

Approche théorique 2ème année TSI

1 Thermodynamique chimique
1.1 Grandeurs de réaction
1.2 Potentiel chimique
1.3 Équilibres chimiques des systèmes fermés
1.4 Déplacement des équilibres chimiques

2 Matériaux métalliques : quelques principes d'élaboration des métaux
2.1 Pyrométallurgie du zinc
2.2 Hydrométallurgie du zinc
2.3 Phénomènes de corrosion

Approche expérimentale 2ème année TSI

3 Travaux pratiques

Approche théorique 2ème année TSI

La révision du programme de chimie de la classe de deuxième année de la filière TSI, précédée par celui de la première année, achève la révision du programme de chimie de cette filière. Elle s'inscrit dans le cadre d'une dynamique continue de modernisation et de rénovation sur les plans conceptuels et pédagogiques. Cette nouvelle réforme vise à garder un lien fort avec l'environnement international, sous ses aspects scientifiques, technologiques et éducatifs, dans un contexte de mondialisation triomphante.

Ce programme attache une grande importance à l'instauration d'une continuité suffisante entre le programme de chimie des classes préparatoires et celui des classes antérieures.

Lors de l'élaboration de ce présent programme, la vision des écoles d'ingénieurs quant au profil des élèves formés par le système des classes préparatoires est prise en compte. Ce programme de chimie de la classe de deuxième année de la filière TSI se veut également ouvert sur le monde de l'industrie chimique, dans le but d'éveiller la curiosité des élèves sur l'importance de la chimie dans le monde d'aujourd'hui.

Son contenu rend compte des spécificités du cursus des élèves de cette filière. Leur provenance d'un enseignement technique leur confère une certaine facilité à manipuler des concepts liés aux réalités expérimentales ou technologiques.

Dans son travail, l'ingénieur de demain sera forcément confronté à des contraintes liées au respect de l'environnement. En effet, la chimie contribue au développement de toutes les activités humaines essentielles dans le monde d'aujourd'hui. De plus, de nombreuses matières d'usage quotidien sont fabriquées à l'aide de processus chimiques à partir d'éléments provenant de ressources naturelles limitées.

Enfin, la plus grande partie de l'énergie consommée est d'origine chimique. Il en résulte une pollution chimique importante et un épuisement inéluctable des ressources naturelles. Il est donc primordial de familiariser l'élève dès maintenant avec cette dimension, qui sera l'une des préoccupations majeures de l'industrie de demain. Les enseignants de la chimie sont vivement invités à s'ouvrir sur les impacts de la

chimie sur l'environnement. Sur le plan théorique, on exploitera, chaque fois que c'est possible, les connaissances acquises en chimie pour donner à l'élève une idée sur l'impact de l'industrie chimique sur l'environnement. Dans l'approche expérimentale, on incitera l'élève à être respectueux de l'environnement en adoptant des réflexes et des attitudes convenables : utiliser le minimum de produits chimiques pour réaliser une manipulation, éviter de jeter les produits toxiques ou dangereux dans l'évier . . .

Les objectifs affichés restent les mêmes qu'en première année : amener les élèves à acquérir des connaissances et des savoir-faire tant expérimentaux que théoriques, renforcer chez les élèves une véritable attitude scientifique. La qualité d'une telle formation va permettre aux élèves d'affronter efficacement les différents concours qui leurs sont destinés, mais surtout de réussir dans leur future vie professionnelle ou scientifique. Une intégration de l'enseignement universitaire est également rendue possible par les éventuelles passerelles établies entre les classes préparatoires et l'université.

Le programme de chimie de la classe de deuxième année de la filière TSI reprend également les mêmes principes directeurs que ceux de la classe de première année : promotion de l'approche expérimentale, valorisation de la compréhension des phénomènes chimiques étudiés et réduction de la technicité calculatoire au strict minimum.

Les logiciels de calcul formel, de représentation graphique ou des banques de données sont utilisés pour faciliter la tâche d'enseignement.

Le micro-ordinateur interfacé est employé pour l'acquisition et le traitement des données expérimentales. Le programme de chimie de la classe de deuxième année de la filière TSI comprend les parties suivantes :

1 Thermodynamique chimique ;
2 Matériaux métalliques.

Les deux parties sont traitées impérativement dans cet ordre. Au sein de chaque partie la liberté pédagogique du professeur est totale quant au choix du découpage des thèmes ou de leurs enchaînements.

Les commentaires inclus dans le programme précisent les limites de ce dernier et visent à prévenir toute dérive inflationniste.

1 Thermodynamique chimique

Cette partie est développée en relation avec le programme de thermodynamique physique vu en 2ème année TSI.

Les objectifs généraux de cette partie sont :

- choisir de manière rigoureuse et décrire le système physico-chimique étudié ;
- illustrer sur les systèmes engagés dans une transformation chimique la notion de bilan enthalpique pour accéder aux effets thermiques en réacteur isobare ;
- apprendre à calculer les grandeurs standard de réaction pour une température quelconque ;
- établir et utiliser le critère d'évolution spontanée d'un système chimique ;
- privilégier la notion d'affinité pour l'étude des déplacements et ruptures d'équilibre ;
- identifier les paramètres d'influence et leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable ;
- décrire quantitativement l'évolution d'un système prenant en compte les conditions expérimentales choisies pour réaliser la transformation.

1.1 Grandeurs de réaction

Programme	Commentaire
Écriture conventionnelle de l'équation bilan d'une réaction chimique. Modèles de transformation isobare, isotherme ou adiabatique. Chaleur reçue lors d'une évolution isobare.	Les coefficients stœchiométriques sont considérés algébriques. Ces modèles de transformations sont simplement cités pour mieux expliciter le lien avec le cours de physique. Le programme se limite à l'étude des transformations isobares et privilégie l'enthalpie par rapport à l'énergie interne. La mesure d'une enthalpie standard de réaction fait l'objet d'un TP.
Grandeurs standard de réaction :	On calcule les grandeurs de réaction à partir des

- État standard et grandeurs molaires standard d'un constituant pur, enthalpie standard de changement d'état. - États standard de référence d'un élément chimique. - Grandeurs standard $\Delta_r H°(T)$, $\Delta_r S°(T)$ et $\Delta_r C°_P(T)$ de réaction chimique. - Signe de $\Delta_r H°(T)$: définition d'une réaction endothermique ou exothermique. - Signe de $\Delta_r S°(T)$ et production du désordre par la réaction. Effets thermiques en réacteur isobare : - Chaleur reçue Q_P en réacteur isobare isotherme: relation $\Delta H = Q_P = \xi\Delta_r H°(T)$	tables de données thermodynamiques.
- Variation de température en réacteur adiabatique isobare : bilan enthalpique et échauffement du mélange, température de fin de réaction.	On traite sur un exemple une transformation isobare rapide et on calcule la température maximale théorique (température de flamme). On se place systématiquement dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.
États standard de référence d'un élément chimique. Grandeurs standard de formation d'un corps. Loi de Hess, expression de $\Delta_r H°(T)$ en fonction des enthalpies standard de formation $\Delta_f H°(T)$ des constituants à une température donnée. Variation de $\Delta_r H°$ avec la température (relation de Kirchhoff) en l'absence de changement d'état. Discontinuité de $\Delta_r H°(T)$, $\Delta_r S°(T)$ et $\Delta_r C°_P(T)$ lors d'un changement d'état d'un constituant. Utilisation des tables thermodynamiques pour les calculs des grandeurs de réaction à 298 K.	

1.2 Potentiel chimique

Programme	Commentaire
Enthalpie libre.	G est définie comme une grandeur énergétique du système G = H − TS.
Critère d'évolution d'un système : $dG_{T,P} \leq 0$. Expressions différentielles de G(T, P, n_i).	On utilise les paramètres (T, P, n_i) pour décrire les systèmes où les seuls travaux échangés sont ceux des forces de pression.
Potentiel chimique μ_i ; enthalpie libre d'un système chimique.	On définit le potentiel chimique μ_i à l'aide de la fonction enthalpie libre G.
Expression de G en fonction des potentiels chimiques des constituants du système. Relation de Gibbs-Duhem. Expression du potentiel chimique dans chacun des cas : - gaz parfait pur ou dans un mélange, - corps dans un mélange idéal de liquides, - corps solide ou liquide non miscible, - soluté dans une solution idéale, - solvant.	L'expression de μ_i peut être établie pour un gaz parfait pur et admise pour les autres cas. On adopte pour les potentiels chimiques une expression générale : $\mu_i(T, \text{composition}) = \mu_i°(T) + RT\ln(a_i)$ qui fait référence aux expressions des activités vues en première année. L'établissement de cette expression est hors programme. On justifie la faible influence de la pression sur le potentiel chimique des corps en phase condensée en faisant appel à des ordres de grandeur des volumes molaires. À ce stade, on définit l'état standard d'un soluté.

Définition du potentiel chimique standard $\mu°_i$ à une température T. Expression de $\mu°_i$ en fonction de l'enthalpie molaire et l'entropie molaire standard.	
Expression de $\Delta_r G°(T)$ en fonction des potentiels chimiques standard. Enthalpie libre standard de réaction. Expression de $\Delta_r G°(T)$ en fonction de $\Delta_r H°(T)$ et $\Delta_r S°(T)$. Influence de la température sur $\Delta_r G°(T)$. Relation de Gibbs-Helmoltz.	

1.3 Équilibres chimiques en systèmes fermés

Programme	Commentaire
Condition d'équilibre chimique à température T et pression P fixées. Constante d'équilibre chimique, loi d'action des masses (relation de Guldberg et Waage) : $K°(T) = Q_{équi}(\xi = \xi_{équi}) = \exp(-\Delta_r G°/RT)$.	On précise que la constante d'équilibre est une caractéristique de la réaction qui ne dépend que de la température et de l'écriture conventionnelle de l'équation de la réaction. Elle peut être calculée à partir des données des tables thermodynamiques ou déterminée expérimentalement à partir du quotient de la réaction à l'équilibre chimique et à la température considérée. Retour sur des exemples d'équilibres en solution aqueuse.
Relation de Van't Hoff. Composition du système à l'état final : équilibre chimique ou transformation totale.	On détermine la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

1.4 Déplacement des équilibres chimiques

Programme	Commentaire
Affinité chimique d'une réaction : définition.	On présente les méthodes de calcul de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G°$.
Critère d'évolution et d'équilibre d'une réaction chimique.	On exprime dG(T, P, ξ) à partir de la définition de G et du second principe.
Expression $A = -\Delta_r G°(T) - RT\ln(Q)$.	On signale que le sens d'évolution peut être déduit de la comparaison de Q et K°(T). On donne l'allure de la courbe G(ξ) et A(ξ).
Caractérisation de l'état intensif d'un système en équilibre : nombre de degrés de liberté (variance) d'un système à l'équilibre. Facteurs d'équilibre.	Pour un système en équilibre, le calcul de la variance permet, via l'identification méthodique des variables intensives de description, une caractérisation de l'état intensif de celui-ci par la détermination de son « nombre de degrés de liberté ».
Lois de déplacement des équilibres : - Influence de la température à pression et composition constantes : loi de Van't Hoff. - Influence de la pression à température et composition constantes : loi de Le Châtelier. - Influence de l'introduction d'un constituant actif et d'un constituant inactif à (T, P) constants et à (T, V) constants.	On souligne la distinction entre déplacement et rupture d'équilibre chimique. On utilise le critère d'évolution d'une réaction chimique. L'étude de l'influence de la modification d'un paramètre (pression, température ou composition) sur un système chimique permet d'aborder la problématique de l'optimisation des conditions opératoires d'une synthèse. On définit clairement les notions de composés actifs et inactifs (ou inertes). On donne des exemples de l'effet de l'introduction d'un constituant. On signale que les procédés de synthèse

	industriels modernes doivent concilier rentabilité et respect de l'environnement.

2 Matériaux métalliques : quelques principes d'élaboration des métaux

Il s'agit d'une étude, sur l'exemple du zinc, de l'élaboration d'un métal à partir de son minerai. L'objectif est de savoir lire et utiliser des diagrammes d'Ellingham et potentiel-pH afin de prévoir les réactions chimiques possibles dans l'élaboration d'un métal à partir de son minerai par superposition de plusieurs diagrammes.

On examinera également le phénomène de corrosion. L'aspect cinétique est hors programme.

2.1. Pyrométallurgie du zinc

Programme	Commentaire
Principe de construction des diagrammes d'Ellingham. Domaines de stabilité. Pression de corrosion. Température limite de corrosion. Pouvoir oxydant et pouvoir réducteur. Prévision des réactions d'oxydoréduction.	On aborde en exercice le cas du diagramme d'Ellingham du carbone.
Application du diagramme d'Ellingham à la métallurgie thermique du zinc.	Toute description du fonctionnement des hauts fourneaux est hors programme.

2.2. Hydrométallurgie du zinc

Programme	Commentaire
Application du diagramme potentiel-pH à l'hydrométallurgie du zinc.	Les diagrammes potentiel-pH sont vus en première année. On rappelle la lecture et l'utilisation de ces diagrammes.
Lixiviation, cémentation.	Toute étude détaillée de l'électrolyse est hors programme. On évoque simplement le rôle de l'électrolyse sans développement excessif.

2.3. Phénomène de corrosion humide

Programme	Commentaire
Corrosion humide, modèle de la micropile. Domaines d'immunité, de passivation et de corrosion d'un métal. Réaction de corrosion : réactions partielles anodique et cathodique.	On définit ces notions, à l'aide d'exemples de diagrammes E-pH. On signale la corrosion sèche d'un métal par l'oxygène.
Corrosion uniforme en milieu acide, basique ou neutre (aéré ou désaéré). Corrosion différentielle.	On interprète qualitativement un phénomène de corrosion uniforme à l'aide de données expérimentales et thermodynamiques. On cite des facteurs aggravants de la corrosion. On interprète qualitativement un phénomène de corrosion différentielle faisant intervenir deux métaux.
Protection contre la corrosion : protection par revêtement (rôle d'un film de peinture . . .), revêtements chimiques (phosphatation, chromatation, électrozingage . . .), protections cathodiques et anodiques (protection par anode sacrificielle, protection électrochimique par passivation, protection électrochimique par courant imposé).	

Approche expérimentale 2ème année TSI

3 Travaux pratiques

Le choix des thèmes est dicté par la volonté de faire acquérir aux élèves, dans le cadre du programme, une bonne connaissance des appareillages et des méthodes couramment utilisées en chimie. L'approche expérimentale vise également à développer chez l'élève les bases de la méthodologie scientifique dans le domaine des sciences expérimentales. Dans l'approche expérimentale, le travail ne se limite pas uniquement à la réalisation d'une série de manipulations, mais doit accorder une grande importance à l'analyse et à la réflexion sur les phénomènes étudiés afin de confronter les connaissances théoriques avec les résultats expérimentaux.

L'outil informatique est un moyen très commode pour étudier l'influence de la variation de certains paramètres sur l'évolution d'un phénomène dans le cadre d'un modèle donné. La confrontation des résultats de calculs ou de simulations avec les mesures déterminées expérimentalement, ne peut que faciliter pour l'élève la compréhension du phénomène étudié. Cependant, pour concentrer tout l'effort sur la chimie, aucune connaissance approfondie du matériel informatique ou des logiciels utilisés ne doit être exigée. Dans le même ordre d'idée, si la rédaction d'un compte-rendu est une activité primordiale, elle ne doit pas prendre une importance excessive par rapport au travail expérimental proprement dit.

Dans le laboratoire de chimie, on insistera sur le respect des règles générales de sécurité. Chaque fois qu'un produit chimique est utilisé, son pictogramme est précisé et sa signification est clairement indiquée, ainsi que les phrases ***H*** (***H*** de Hazard/danger) et les phrases ***P*** (prévention).

Les phrases ***H*** remplacent les anciennes phrases ***R*** et décrivent les risques d'une substance. Les phrases ***P*** (prévention) remplacent les anciennes phrases ***S*** et spécifient les mesures de sécurité qui doivent être suivies lors de la manipulation de ces substances.

Les activités expérimentales permettent l'acquisition de compétences spécifiques, ainsi que d'un réel savoir et savoir-faire dans le domaine des mesures, des incertitudes et des techniques associées : réalisation, analyse du protocole, choix des instruments de mesure, mesures, évaluation de la précision, validation et analyse critique des résultats obtenus**.**

Les étudiants doivent avoir conscience de la variabilité des résultats obtenus lors d'un processus de mesure, en connaître les origines, et comprendre et s'approprier ainsi les objectifs visés par l'évaluation des incertitudes. Ils détermineront ensuite ce qu'il faudrait faire pour améliorer la précision d'un résultat

En fin, il est essentiel que les notions sur les mesures et incertitudes diffusent dans chacun des thèmes du programme, théorique et expérimental, tout au long des deux années préparatoires et qu'elles soient régulièrement évaluées.

Le TP-cours intitulé " **Mesures et incertitudes"** traité dans le programme de physique de première année explicite les notions exigibles sur le thème « mesures et incertitudes ».

Compte-rendu

Il est impératif d'exiger de l'élève la rédaction d'un compte-rendu pendant une séance de travaux pratiques. Cette aptitude constitue un des objectifs de la formation scientifique. 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 bien 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.

La structure d'un compte-rendu de travaux pratiques comprend : un titre, une introduction, une partie théorique, une partie de mise en œuvre, les résultats, leur interprétation et une conclusion.

D'autre part, les différentes activités pratiques doivent être couronnées par l'évaluation des capacités et compétences expérimentales.

Si l'intérêt du compte-rendu est évident, en revanche il faut veiller à ce qu'il ne prenne pas une importance considérable, en temps, par rapport au travail expérimental proprement dit.

TP N°	Titre du TP
1	Dosage acidobasique (pH-métrique et conductimétrique).
2	Tracé et exploitation de courbes de titrage redox ; détermination expérimentale de potentiels standard.
3	Détermination expérimentale d'une enthalpie de réaction.
4	Dosage du diiode par les ions thiosulfate, dosage par excès de la vitamine C . . .
5	Diagramme potentiel-pH du système fer-eau.
6	Détermination expérimentale d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.