

Royaume du Maroc



Ministère de l'Éducation Nationale,
du Préscolaire et des Sports

Ministère de l'Éducation Nationale, du préscolaire et des sports

Classes Préparatoires aux Grandes Écoles

Filière : Mathématiques et physique (MP)

Programme de chimie

Seconde année

Table des matières

Préambule

1.	Objectifs de formation en chimie.....	2
2.	Repères pour l'enseignant.....	3
3.	Communication à l'écrit et à l'oral.....	4
4.	Évaluation des élèves.....	4
5.	Organisation des programmes.....	4

A. Formation expérimentale

1.	Objectifs de la formation expérimentale.....	5
2.	Organisation de la formation expérimentale.....	6
2.1.	Mesures et incertitudes.....	6
2.2.	Prévention du risque au laboratoire de chimie.....	7
2.3.	Thèmes de travaux pratiques et objectifs.....	8
2.4.	Compte rendu.....	9

B. Contenus thématiques

1.	Thermodynamique des systèmes chimiques.....	10
1.1.	Grandeurs de réaction	11
1.2.	Équilibres chimiques en systèmes fermés.....	11
1.3.	Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique	12
2.	Aspects thermodynamiques et cinétiques de l'électrochimie	13
2.1.	Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction	13
2.2.	Étude cinétique des réactions d'oxydo-réduction : courbe courant-potentiel	13
2.3.	Phénomène de corrosion humide et électrochimique	14
2.4.	Stockage et conversion d'énergie dans des dispositifs électrochimique	14

Annexes

1.	Liste de matériel de chimie.....	15
2.	Outils mathématiques pour la chimie.....	15
3.	Outils numériques pour la chimie.....	16

Préambule

1. Objectifs de formation en chimie

La révision du programme de chimie de la classe de 2^{ème} année MP fait suite à celle de la classe de première année. Elle vise à mettre l'accent sur les particularités des méthodes et démarches de cette science, en insistant particulièrement sur la pratique expérimentale et l'activité de modélisation. Le programme réserve une place importante aux concepts dans une perspective concrète et contextualisée. Le but est de donner aux élèves, futurs ingénieurs, chercheurs ou enseignants, une vision attrayante de la chimie, avec une bonne compréhension des phénomènes étudiés. Ce programme de chimie ambitionne de faire percevoir aux élèves la portée unificatrice et universelle des lois et concepts de la chimie. Il aspire aussi à leur faire sentir les spécificités de la démarche de modélisation visant à établir un lien entre le « monde des faits » et le « monde des modèles ». Cependant, la mise en équation et la résolution mathématique des situations ne doivent pas prendre le dessus sur la compréhension des phénomènes chimiques. Un autre point fort de la chimie, qu'il est bon de souligner, est sa connexion intime avec les autres disciplines scientifiques comme par exemples la physique et la biologie. Il convient que les problématiques abordées, les illustrations et les applications prennent largement appui sur des transformations chimiques rencontrées dans la vie courante, au laboratoire, en milieu industriel ou dans le monde du vivant.

Ce programme attache une grande importance à l'instauration d'une continuité suffisante entre le programme de chimie des classes préparatoires et ceux des classes antérieures. D'un autre côté le programme est bâti de sorte que les connaissances et les savoir-faire des élèves soient compatibles avec la suite de leur formation dans le système des écoles d'ingénieurs ou le cas échéant dans l'enseignement universitaire. D'ailleurs un soin particulier a été accordé aux passerelles entre l'enseignement universitaire et le système des classes préparatoires.

L'accent sera mis sur la démarche scientifique, fondée sur des savoirs théoriques et des savoir-faire pratiques.

L'approche expérimentale est censée développer chez l'élève des qualités inhérentes à toute science expérimentale, comme l'observation, la rigueur, la créativité, l'esprit d'initiative, et le sens critique. Dans ce sens, l'enseignement de la chimie est renforcé par une réhabilitation de la formation expérimentale des élèves à travers les travaux pratiques (TP) et les expériences de cours. Cette mesure vise à renforcer le côté expérimental chez l'élève et à le familiariser, le plus possible, avec les méthodes et le matériel utilisés en chimie.

L'enseignement de la chimie est enrichi par l'introduction d'activités numériques qui permettront d'aborder de nombreux champs de la discipline. Cette introduction prend en compte la place nouvelle des sciences numériques dans la formation des scientifiques notamment dans le domaine de la simulation. Dans cet esprit, la prise en compte de capacités de codage en langage Python dans la formation des élèves de 2^{ème} année MP inclue l'utilisation de fonctions extraites de diverses bibliothèques. Elle vise à une meilleure appréhension des principes mis en œuvre par les différents logiciels de traitement des données dont l'utilisation est par ailleurs toujours recommandée. Elle a aussi pour objectif de mobiliser ces capacités dans un contexte concret, celui de la chimie. Cette formation par le codage permet également de développer des savoir-faire utiles à la chimie comme le raisonnement, la logique ou la décomposition d'un problème complexe en étapes plus simples. Ces activités offrent aux élèves la possibilité :

- d'effectuer une modélisation avancée du monde réel permettant de le décrire plus finement ;
- de réaliser un programme complet structuré allant de la prise en compte de données expérimentales à la mise en forme des résultats permettant de résoudre un problème scientifique donné ;
- d'étudier l'effet d'une variation des paramètres sur le temps de calcul, sur la précision des résultats et sur la forme des solutions pour des programmes d'ingénierie numérique choisis ;
- d'utiliser les fonctions de l'environnement logiciel pour résoudre un problème scientifique mis en équation lors des enseignements de chimie ;
- d'utiliser les fonctions de l'environnement logiciel pour afficher les résultats sous forme graphique ;
- de tenir compte des aspects pratiques comme l'impact des erreurs d'arrondi sur les résultats, le temps de calcul ou le stockage en mémoire.

Pour certains thèmes, les **activités numériques** à développer sont explicitement signalées en **caractères gras italiques** dans la colonne des commentaires du tableau des contenus thématiques. Deux **activités numériques** sont associées au thème « **Mesures et incertitudes** ». Elles définissent des savoir-faire numériques exigibles. Une simulation informatique en langage Python est requise. Dans ce cas, le professeur mettra à la disposition de ces élèves, un exemple de programme informatique écrit dans ce langage de programmation familier à l'élève en cours d'informatique. Les outils numériques développés pourront être largement appliqués lors des différentes activités d'enseignement et particulièrement lors des évaluations écrites et orales réalisées en classe.

Avec un code préalablement écrit, le professeur et l'élève pourront mettre en œuvre les outils numériques :

- avant une activité pour la préparer : estimer une incertitude, ajuster des valeurs expérimentales, comparer des prévisions théoriques et des observations expérimentales, prolonger informatiquement l'expérience, préparer un exercice et réaliser une illustration (calcul, courbe, animation, ...) ;
- pendant l'activité : faire un exercice, présenter une illustration ... ;
- après l'activité : rédiger un compte-rendu.

En plus des activités exigibles, on pourra utiliser l'outil informatique à chaque fois que celui-ci est susceptible d'apporter un gain de temps ou une meilleure illustration des enseignements. C'est ainsi qu'on pourra faire appel, selon les circonstances, à des logiciels de calcul formel et de représentation graphique, ou à des banques de données.

L'esprit de la démarche scientifique adoptée dans l'exécution du programme de chimie, empreinte de rigueur et de sens critique permanent, doit permettre à l'élève, sur toute question du programme :

- de communiquer l'essentiel des résultats sous forme claire et concise, tant à l'oral qu'à l'écrit ;
- d'en analyser le caractère de pertinence : modèle utilisé, limites du modèle, influence des paramètres, homogénéité des formules, symétries, interprétation des cas limites, ordres de grandeur et précision ;
- d'en rechercher l'impact pratique ;
- de devenir graduellement acteur de sa formation, qu'il comprenne mieux l'impact de la science et que, plus assuré dans ses connaissances, il soit préparé à poursuivre son cursus d'études dans les grandes écoles.

2. Repères pour l'enseignant

Lors de la mise en application du programme et dans le cadre de la liberté pédagogique, l'enseignant organise son enseignement en respectant les principes directeurs suivants :

- privilégier la mise en activité des élèves en évitant tout dogmatisme ;
- adopter une progressivité dans la difficulté des exercices de travaux dirigés permettant ainsi aux élèves l'assimilation, l'entraînement et l'approfondissement ;
- permettre et encadrer l'expression par les élèves de leurs conceptions initiales ;
- valoriser l'approche expérimentale ;
- contextualiser les apprentissages pour leur donner du sens ;
- procéder régulièrement à des synthèses pour expliciter et structurer les savoirs et savoir-faire, et les appliquer dans des contextes différents ;
- tisser des liens aussi bien entre les notions du programme qu'avec les autres enseignements, notamment les mathématiques et l'informatique, communs à tous les élèves de la filière MP ;
- favoriser l'acquisition d'automatismes et développer l'autonomie et l'initiative des élèves en proposant des temps de travail individuel ou en groupe.

3. Communication à l'écrit et à l'oral

La phase de mise au point d'un raisonnement et de rédaction d'une solution permet à l'élève de développer les savoirs et les savoir-faire d'expression écrite. La qualité de la rédaction et de la présentation, ainsi que la clarté et la précision des raisonnements, constituent des objectifs très importants. La qualité de structuration des échanges entre le professeur et sa classe, entre le professeur et chacun de ses élèves, entre les élèves eux-mêmes, doit également contribuer à développer des savoirs et des savoir-faire de communication (écoute et expression orale) à travers la formulation d'une question, d'une réponse, d'une idée, d'hypothèses, l'argumentation de solutions ou l'exposé de démonstrations. Les travaux individuels ou en petits groupes proposés aux élèves en dehors du temps d'enseignement, au lycée ou à la maison, (interrogations orales, devoirs libres, comptes rendus de travaux pratiques ou de travaux dirigés ou d'interrogations orales) contribuent fortement à développer **la communication à l'écrit et à l'oral**. La communication utilise des moyens diversifiés : les élèves doivent être capables de présenter un travail clair et soigné, à l'écrit ou à l'oral, au tableau ou à l'aide d'un dispositif de projection.

4. Évaluation des élèves

L'évaluation des apprentissages en classes préparatoires se définit comme une démarche de collecte d'informations conduisant à un jugement sur la valeur du travail et du résultat d'un élève, par rapport aux objectifs d'une activité d'enseignement, en vue de prendre une décision quant au cheminement ultérieur de l'apprenant. C'est un acte pédagogique ; formatif et sommatif. Elle vise à mesurer le degré de maîtrise des savoirs et savoir-faire tels que définis par le programme et le niveau d'autonomie et d'initiative des élèves. L'élaboration d'une situation d'évaluation prévoit une progression dans les difficultés suffisamment large pour apprécier les différents niveaux des élèves. L'évaluation doit être établie en relation avec les objectifs de formation et les performances attendues des élèves.

Rappelons que la filière MP s'adresse aux élèves intéressés par une approche théorique des sciences fondamentales et qui désirent comprendre le fonctionnement des différents objets par l'approche expérimentale. Cette filière est conçue de manière à développer conjointement l'intuition, l'imagination, le raisonnement et la rigueur, sans oublier l'approche des sciences fondamentales basées sur l'expérimentation et la modélisation. Il va de soi que les spécificités de cette filière doivent se retrouver dans le contenu des deux approches, théorique et expérimentale, ainsi que dans l'évaluation et le contrôle des connaissances. Les pratiques d'évaluation doivent respecter l'esprit des objectifs fixés : tester l'aptitude de l'élève moins à résoudre les équations qu'à les poser, puis à analyser les résultats, tant dans leur caractère théorique que pratique.

5. Organisation des programmes

Le programme de chimie est organisé en deux parties « **Formation expérimentale** » et « **Contenus thématiques** ».

Dans la première partie, sont décrits l'organisation de la formation expérimentale et les objectifs de cette formation que les élèves doivent développer et acquérir à la fin de l'année scolaire. La mise en œuvre de la formation expérimentale doit s'appuyer sur des problématiques concrètes et clairement identifiées. Elles doivent être programmées par l'enseignant de façon à assurer un apprentissage progressif de l'ensemble des connaissances et des savoir-faire attendus.

La seconde partie, intitulée « **Contenus thématiques** », est structurée autour de quatre thèmes. Elle met en valeur les éléments clefs constituant l'ensemble des savoirs et des savoir-faire dont l'assimilation par les élèves est requise. Il est recommandé d'aborder les items de cette partie qui se prêtent à l'exercice, par une approche expérimentale démonstrative ou par une simulation numérique. L'expérience de cours démonstrative menée par l'enseignant pendant le cours éveillerait la curiosité des élèves et susciterait un questionnement actif et collectif, ce qui permettrait de faire évoluer la réflexion théorique et la modélisation. Le choix des thèmes des expériences de cours

relève de l'initiative pédagogique et de la responsabilité du professeur.

Pour faciliter la progressivité des acquisitions, pour tenir compte des contraintes liées à la formation expérimentale et afin d'avoir une vision globale à l'échelle nationale, il est impératif de suivre la progression des quatre thèmes de cette partie dans l'ordre suivant :

- 1 Thermodynamique des systèmes chimiques ;**
- 2 Aspects thermodynamique et cinétique de l'électrochimie.**

L'ordre d'exposition, dans chaque thème, relève bien sûr de la liberté pédagogique du professeur, cependant, il devra faciliter la progressivité des acquisitions.

Trois annexes sont consacrées :

- au matériel de chimie nécessaire à la mise en œuvre des programmes ;
- aux outils mathématiques et numériques que les élèves doivent savoir mobiliser de façon autonome dans le cadre des enseignements de chimie à la fin de l'année de la classe de MP.

A. Formation expérimentale

La chimie, à l'instar de toutes les sciences, est un entrelacement subtil de modèles théoriques et de validations expérimentales. Les travaux dirigés permettent aux élèves de s'entraîner et de mieux s'approprier les concepts et techniques enseignés. Les travaux pratiques leur apportent quant à eux une compréhension plus concrète des phénomènes naturels et technologiques étudiés et développent leurs savoirs et savoir-faire expérimentaux. Ils permettent ainsi de tisser un lien étroit entre le réel et sa représentation et constituent pour les élèves un moyen d'appropriation de techniques, de méthodes, mais aussi des notions et des concepts.

D'un autre côté, l'activité expérimentale part d'un questionnement inscrit dans un cadre de réflexion théorique et conduit l'élève à analyser la tâche qui lui est demandée, à s'approprier la problématique attachée, à envisager un protocole comportant des expériences, puis à le réaliser. L'élève est alors invité à porter un jugement critique sur la pertinence des résultats obtenus, ce qui permet de conclure quant à la validité des hypothèses formulées. Une séance de travaux pratiques doit comporter non seulement la manipulation proprement dite, mais aussi des temps de réflexion, de construction intellectuelle et d'échanges avec le professeur. C'est pourquoi ce dernier choisit les sujets d'étude plus en raison de leurs qualités formatrices que des phénomènes particuliers qui en constituent le support.

1. Objectifs de la formation expérimentale

Le programme de chimie introduit les activités expérimentales avec deux principaux objectifs : un objectif d'éducation scientifique et d'apprentissage des principaux concepts qui permettent de comprendre le monde moderne en tant que citoyen éclairé et un objectif de préparation à l'évaluation des savoirs et savoir-faire expérimentaux acquis et par la suite au monde professionnel.

À ce propos, le programme de chimie souligne l'importance :

- de la pratique expérimentale (travaux pratiques et expériences de cours) comme caractéristique des sciences physiques ;
- de l'acquisition des connaissances scientifiques et techniques de base (ordres de grandeur, schémas d'explication qualitative, modélisation, information sur le monde technique et les connaissances fondamentales en chimie y compris les plus récentes) ;
- de l'entraînement à la manipulation, à l'observation, à la réalisation et à la représentation d'objets et de phénomènes ;
- de l'entraînement aux modes de raisonnement des sciences physiques, en essayant de présenter aux élèves l'interaction dialectique entre théorie et expériences.

Effectués en binôme ou trinôme, les TP apprennent aux élèves :

- à se familiariser avec le matériel et à s'adapter à ses contraintes ;
- à réaliser des mesures et des acquisitions, à les commenter, les interpréter et les confronter à un modèle théorique ;

- à concevoir progressivement leurs propres protocoles expérimentaux afin de mettre en œuvre une démarche leur permettant de réaliser les TP ; puis, plus tard, **s'approprier les concepts de la démarche scientifique durables et indispensables** à tous les futurs ingénieurs, chercheurs ou enseignants.

La formation expérimentale des élèves est réalisée à travers deux composantes : les expériences de cours et les travaux pratiques. Ces deux composantes, complémentaires, ne répondent pas tout à fait aux mêmes objectifs :

- les expériences de cours démonstratives menées par l'enseignant pendant le cours suscitent 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, de montrer aux élèves que « la théorie et l'expérience sont indissociablement liées » et enfin de mieux se situer par rapport aux objectifs de la leçon. Le choix des thèmes des expériences de cours relève de l'initiative pédagogique et de la responsabilité du professeur.
- les travaux pratiques permettent, dans une approche contextualisée, suscitée par une problématique clairement identifiée, et chaque fois que cela est possible transversale, l'acquisition de savoirs et savoir-faire techniques, de savoirs 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 ou chimiques les plus souvent mesurées.

Afin d'améliorer la pratique expérimentale et rendre les apprentissages plus efficaces, il convient :

- de questionner les élèves avant, pendant et après le TP sur ce qu'ils sont en train de faire et surtout sur le pourquoi ;
- de faire utiliser le matériel sophistiqué (carte d'acquisition, pH-mètre, millivoltmètre, spectrophotomètre à fibre optique ...) de façon consciente. La mesure effectuée avec l'ordinateur, par exemple, ne doit pas se réduire à un presse-bouton. Les enjeux doivent être clairs pour les élèves ;
- d'être attentif aux exigences des élèves et à l'attendu des différentes évaluations. Ces exigences doivent être motivées et pas seulement être dérivées du fait qu'ils veulent minimiser l'effort à fournir ;
- de varier le plus possible la typologie des TP. Par exemple, en alternant le fait de faire la théorie avant le TP ou les laisser découvrir la théorie, en alternant entre un texte protocolaire et un bref texte les invitant à développer la mise en œuvre expérimentale après une recherche documentaire.

Il est important de préciser par écrit, en préambule de l'énoncé de chaque TP, les objectifs et les savoir-faire visés et de ne pas manquer à en évaluer rapidement le degré de réalisation et de maîtrise à la fin de chaque étape ou à la fin de la séance.

2. Organisation de la formation expérimentale

Cette partie précise les connaissances et les savoir-faire associés à la formation expérimentale des élèves et que ces derniers doivent acquérir à travers les activités expérimentales. Elle aborde la thématique de l'évaluation des incertitudes des mesures et la question de la prévention du risque au laboratoire de physique-chimie. Elle précise aussi la liste des thèmes de travaux pratiques et fixe les objectifs de chaque thème. Elle souligne enfin l'importance de l'évaluation régulière des acquis des élèves inscrits dans le volet de la formation expérimentale.

Une liste de matériel de chimie, que les élèves doivent savoir utiliser avec l'aide d'une notice succincte, figure dans l'annexe « **1. Liste de matériel de chimie** » du présent programme. Son placement en annexe 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.

2.1. Mesures et incertitudes

La notion d'incertitude est indispensable dans la démarche expérimentale. En effet, elle est nécessaire pour juger de la qualité d'une mesure ou de sa pertinence. Sans elle, on ne peut examiner la compatibilité d'une mesure avec une loi donnée. Ce thème intitulé « Mesures et incertitudes » vise à fournir les outils nécessaires à l'analyse de résultats expérimentaux.

Les élèves doivent avoir conscience de la variabilité des résultats obtenus lors d'un processus de mesure d'une grandeur physique et sa caractérisation à l'aide de l'incertitude-type, en connaître les origines et les sources, estimer leur influence sur le résultat final, 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.

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

Le tableau ci-dessous explicite les savoir-faire exigibles sur le thème « **Mesures et incertitudes** ». Le recours à la simulation vise à illustrer, sur la base de mesures expérimentales, différents effets de la variabilité de la mesure d'une grandeur physique dans les cas des incertitudes-types composées et de la régression linéaire.

Notions et contenus	Savoir-faire exigibles
Variabilité de la mesure d'une grandeur physique. Notion d'incertitude. Incertitude-type. Erreur ; composante aléatoire et composante systématique de l'erreur. Incertitude-type A. Incertitude-type B. Propagation des incertitudes. Écart normalisé. Évaluation d'une incertitude-type.	Identifier les incertitudes liées, par exemple, à l'opérateur, à l'environnement, aux instruments ou à la méthode de mesure. Procéder à l'évaluation d'une incertitude-type par une approche statistique (évaluation de type A). Procéder à l'évaluation d'une incertitude-type par une autre approche que statistique (évaluation de type B). Associer un intervalle de confiance à l'écart-type dans l'hypothèse d'une distribution suivant la loi normale.
Incertitude-type composée. Incertitude élargie.	Évaluer l'incertitude-type d'une grandeur s'exprimant en fonction d'autres grandeurs, dont les incertitudes-types sont connues, à l'aide d'une somme, d'une différence, d'un produit ou d'un quotient. Comparer entre elles les différentes contributions lors de l'évaluation d'une incertitude-type composée. <i>Activité numérique : simuler, à l'aide d'un langage de programmation ou d'un tableur, un processus aléatoire permettant de caractériser la variabilité de la valeur d'une grandeur composée.</i>
Écriture du résultat d'une mesure. Chiffres significatifs.	Écrire, avec un nombre adapté de chiffres significatifs, le résultat d'une mesure.
Comparaison de deux valeurs ; écart normalisé.	Comparer deux valeurs dont les incertitudes-types sont connues à l'aide de leur écart normalisé. Analyser les causes d'une éventuelle incompatibilité entre le résultat d'une mesure et le résultat attendu par une modélisation.
Régression linéaire.	Utiliser un logiciel de régression linéaire afin d'obtenir les valeurs des paramètres du modèle. Analyser les résultats obtenus à l'aide d'une procédure de validation : analyse graphique intégrant les barres d'incertitude ou analyse des écarts normalisés. <i>Activité numérique : simuler, à l'aide d'un langage de programmation ou d'un tableur, un processus aléatoire de variation des valeurs expérimentales de l'une des grandeurs – simulation Monte-Carlo – pour évaluer l'incertitude sur les paramètres du modèle.</i>

2.2. Prévention du risque au laboratoire de physique et de chimie

L'apprentissage et le respect des règles de sécurité dans les laboratoires et les salles de travaux pratiques visent d'une part à réduire les risques liés aux activités expérimentales et d'autre part à sensibiliser les élèves au respect de la législation ainsi qu'à l'impact de leur activité sur l'environnement. L'élève doit adopter une approche méthodique, prudente et soignée et se concentrer sur ce qu'il est en train de faire.

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** remplacent les anciennes phrases **S** et spécifient les mesures de sécurité qui doivent être suivies lors de la manipulation de ces substances.

Des savoirs et des savoir-faire sont attachés au thème « **Prévention du risque au laboratoire de physique et**

de chimie ». Ils sont détaillés dans le tableau ci-dessous.

Notions et contenus	Savoir-faire exigibles
1. Prévention des risques au laboratoire	Adopter une attitude responsable et adaptée au travail en laboratoire. Développer une attitude autonome dans la prévention des risques.
- Risque chimique Règles de sécurité au laboratoire. Classes et catégories de danger. Pictogrammes de sécurité pour les produits chimiques. Mentions de danger (H) et conseils de prudence (P). Fiches de sécurité.	Relever les indications sur le risque associé au prélèvement, au mélange et au stockage des produits chimiques et adopter une attitude responsable lors de leur utilisation.
- Risque électrique Le risque électrique comprend le risque de contact, direct ou non, avec une pièce nue sous tension, le risque de court-circuit, et le risque d'arc électrique. Ses conséquences sont l'électrisation, l'électrocution, l'incendie, l'explosion...	Adopter une attitude responsable lors de l'utilisation d'appareils électriques.
- Risque optique et électromagnétique Les rayonnements optique et électromagnétique auxquels peuvent être exposés les élèves sont parfois nocifs pour les yeux et pour la peau. Une démarche de prévention adaptée permet de réduire les risques pour la santé et la sécurité.	Utiliser les sources laser et les diodes électroluminescentes de manière adaptée. Adopter une attitude responsable lors de l'utilisation des émetteurs d'ondes hyperfréquences.
- Risque thermique L'exposition à une ambiance thermique chaude ou la manipulation de corps chauds ou froids peut être à l'origine de brûlures ou de gelures localisées potentiellement graves.	Adopter une attitude responsable lors de manipulations de corps chauds ou froids.
- Risque mécanique Le risque mécanique englobe la coupure, la laceration ou la piqûre, l'écrasement, ...	Adopter une attitude responsable lors de manipulations de dispositifs engageant des hautes ou des basses pressions ou lors de la conjonction d'un élément d'un montage et l'énergie d'un mouvement.
- Risque sonore Le bruit dans les salles de travail constitue une nuisance majeure et peut provoquer des surdités mais aussi stress et fatigue qui, à la longue, ont des conséquences sur la santé et la qualité du travail.	Adopter une attitude responsable lors de l'utilisation des émetteurs d'onde infrasonores, sonores ou ultrasonores.
2. Prévention de l'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.

2.3. Thèmes de travaux pratiques et objectifs

La liste suivante est une proposition non exhaustive de thèmes des TP. **Le choix des sujets, des manipulations à réaliser et de la progression des TP (comme celui des expériences de cours) relève de l'initiative pédagogique et de la responsabilité du professeur** : les thèmes proposés par le programme sont purement indicatifs, ceux-ci peuvent être remplacés par tout thème à l'initiative du professeur et ne faisant appel qu'aux connaissances du programme de la classe. Cependant, leur contenu doit répondre aux objectifs fixés par le programme. Les connaissances et les savoir-faire expérimentaux développés à travers les objectifs des différents thèmes de travaux pratiques sont exigibles aux épreuves d'évaluation, écrites et expérimentales, en classe et éventuellement aux concours. Ils peuvent faire l'objet de questions aux épreuves écrites et orales. Rappelons qu'à travers les thèmes des travaux pratiques, il faudra procéder à l'évaluation des incertitudes types A et types B, à l'étude de leur propagation à l'aide d'un langage de programmation et à la présentation de la valeur numérique d'un résultat expérimental.

N°	Thèmes des travaux pratiques	Objectifs
Solutions aqueuses		
1	Dosage du diiode par les ions thiosulfate, dosage par excès de la vitamine C . . .	- Sélectionner et utiliser le matériel adapté à la précision requise. - Distinguer les instruments de verrerie In et Ex. - Présenter la valeur numérique d'un résultat expérimental ; chiffres significatifs, erreurs et incertitudes. - Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée à partir d'un solide, d'un liquide, d'une solution de composition connue avec le matériel approprié.
2	Tracé et exploitation de courbes de titrage redox ; détermination expérimentale de potentiels standard	- Utiliser les appareils de mesure (balance, pH-mètre, conductimètre, millivoltmètre, spectrophotomètre) en s'aidant d'une notice. - Étalonner une chaîne de mesure si nécessaire.
3	Diagramme potentiel-pH du fer	- Mise en œuvre de dosages, direct et indirect. - Déterminer une constante d'équilibre. - Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.
4	Cinétique électrochimique. Tracé et étude de courbes courant-potentiel. Réalisation d'une pile électrochimique. Protection contre la corrosion	- Mettre en œuvre une réaction acide-base et une réaction de précipitation pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse. - Mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.
5	Détermination expérimentale d'une constante d'équilibre en solution aqueuse	- Réaliser une pile et étudier son fonctionnement. - Mettre en œuvre des réactions d'oxydoréduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH. - Prévenir les risques chimiques, électriques et optiques. - Connaître les règles de sécurité au laboratoire, pictogrammes de sécurité pour les produits chimiques, phrases H et P. - Maîtriser l'impact environnemental : traitement et rejet des espèces chimiques.
Thermodynamique chimique		
6	Détermination expérimentale d'une enthalpie de réaction	- Mesurer une enthalpie de réaction par calorimétrie. - Valider expérimentalement la modélisation d'une transformation thermodynamique. - Analyser qualitativement des expériences de déplacement d'équilibre. - Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.

2.4. Compte-rendu

La séance de travaux pratiques donne lieu à une synthèse écrite comportant, sous forme succincte, l'indication et l'exploitation des résultats. À cet égard on attache de l'importance à leur présentation graphique. L'utilisation d'un ordinateur, soit pour l'acquisition et le traitement de données expérimentales, soit pour comparer les résultats des mesures aux données théoriques, évite des calculs longs et répétitifs et favorise le tracé de courbes. Si les élèves sont appelés à utiliser d'autres appareils, toutes les indications nécessaires doivent leur être fournies.

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 aux épreuves orales et au cours de leur formation en école d'ingénieur et, plus généralement, dans le cadre de leur métier de chercheur ou d'ingénieur.

L'élève doit rédiger dans son cahier, au fur et à mesure, un compte-rendu :

- définissant les objectifs du thème de travaux pratiques ;
- précisant la problématique préalablement définie ;
- expliquant les choix expérimentaux effectués et les techniques de mesure utilisées ;

- comprenant les mesures effectuées, et les courbes tracées et/ou visualisées, les photos des écrans d'appareil de mesure ou de visualisation et précisant bien les choix des paramètres de mesure (concentrations, dilution, calibres, fréquence d'échantillonnage, électrodes, etc.) ;
- interprétant les différentes courbes et mesures en relation avec les résultats théoriques fournis.

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.

D'autre part, les différentes activités pratiques doivent être couronnées par l'évaluation **hebdomadaire et trimestrielle** des savoirs et savoir-faire expérimentaux. Lors de cette évaluation, il faudrait bien expliciter les distinctions entre savoir et savoir-faire, et entre savoir utiliser et savoir mettre en œuvre.

B. Contenus thématiques

Chaque thème du programme comporte une introduction spécifique indiquant les objectifs de formation et les domaines d'application. Elle est complétée par un tableau en deux colonnes qui identifient, d'une part, les notions et contenus à connaître, et donc exigibles, d'autre part, des commentaires ainsi que les activités numériques supports de la formation. Les **activités numériques** sont identifiées en *caractères gras italiques* ; le langage de programmation conseillé est le **langage Python**. Les thèmes des **activités numériques** sont choisis de manière à représenter la diversité des applications possibles. Le professeur veillera à ce qu'une concertation régulière avec l'enseignant d'informatique soit développée autour de l'exécution de ces activités.

Le programme de chimie de la classe de deuxième année, à l'instar de celui de la première année, a été rédigé et abondamment commenté afin d'instaurer de manière harmonieuse les connaissances et les outils conceptuels figurant au programme. Pour atteindre ce but, il a été jugé indispensable :

- de valoriser l'approche expérimentale des phénomènes pour stimuler chez l'élève une attitude active et créatrice, favorisant l'appropriation des connaissances et le développement d'un certain savoir-faire manuel. Les travaux pratiques (TP) et les expériences de cours sont les temps forts de cette valorisation ;
- de valoriser l'approche numérique afin de permettre aux élèves de mettre en œuvre leurs connaissances en informatique dans le cadre de l'étude d'une application en chimie ;
- de coordonner entre les enseignements de mathématiques, sciences industrielles, informatique, physique et chimie utilisant des outils souvent communs, pour faciliter le travail d'assimilation des élèves. Ceci rejette tout cloisonnement des enseignements scientifiques et suppose au contraire une concertation étroite au sein de l'équipe pédagogique.

Les intitulés des chapitres sont très classiques de façon que les acquis des élèves soient clairement identifiés.

Thème	Partie	Volume horaire indicatif (heures)
1. Thermodynamique des systèmes chimiques	1.1. Grandeurs de réaction	6
	1.2. Équilibres chimiques en systèmes fermés	6
	1.3. Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique	6
2. Aspects thermodynamiques et cinétiques de l'électrochimie	2.1. Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction	4
	2.2. Étude cinétique des réactions d'oxydo-réduction : courbe courant-potentiel	6
	2.3. Phénomène de corrosion humide et électrochimie	4
	2.4. Stockage et conversion d'énergie dans des dispositifs électrochimique	4

1 Thermodynamique des systèmes chimiques

Cette partie est développée en relation avec le programme de thermodynamique physique vu en MPSI.

Les transformations chimiques de la matière ont été abordées dès le début de la classe de MPSI ; le critère d'évolution spontanée d'un système chimique en transformation y a été présenté sans être démontré. Ce dernier a été remobilisé lors de l'étude des transformations chimiques en solution aqueuse.

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 exploiter le critère d'évolution spontané d'un système engagé dans une transformation physico-chimique ;
- 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

Dans cette partie, l'étude des transferts thermiques, abordée en première année dans le cadre du cours de physique relatif aux transformations physiques du corps pur, est ici généralisée aux transformations physico-chimiques. Pour le calcul des grandeurs standard de réaction, les enthalpies et entropies standard de réaction sont supposées indépendantes de la température.

Les notions et contenus sont illustrés à travers des applications liées à la vie quotidienne (contenu calorique des aliments, pouvoirs calorifiques des carburants, etc.), à la recherche (apports des techniques calorimétriques modernes, etc.) ou au domaine industriel.

Programme	Commentaire
Écriture conventionnelle de l'équation bilan d'une réaction chimique.	Les coefficients stœchiométriques sont considérés algébriques.
Grandeurs de réaction Grandeurs standard de réaction : - État standard et grandeurs molaires standard d'un constituant, enthalpie standard de changement d'état ; - États standard de référence d'un élément chimique. Grandeurs standard de formation d'un corps : - Loi de HESS, expression de $\Delta_r H^\circ$ en fonction des enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ des constituants à une température donnée. - Grandeurs standard $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r C_p^\circ$ de réaction chimique. - Signe de $\Delta_r H^\circ$: définition d'une réaction endothermique ou exothermique. - Signe de $\Delta_r S^\circ$ et production du désordre par la réaction.	On calcule les grandeurs de réaction à partir des tables de données thermodynamiques.
Approximation d'ELLINGHAM. Discontinuité de $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r C_p^\circ$ lors d'un changement d'état d'un constituant. Utilisation des tables thermodynamiques pour les calculs des grandeurs de réaction à 298 K.	On signale que $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r C^\circ$ dépendent de la température et on se placera dans toute la suite dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM. Les relations de KIRCHHOFF sont hors programme.
Modèles de transformation isobare, isotherme ou adiabatique. Chaleur reçue lors d'une évolution isobare. Effets thermiques pour une transformation monobare : - transfert thermique associé à une transformation physico-chimique monobare et monotherme ; - variation de température associée à une transformation physico-chimique monobare et adiabatique.	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. On traite sur un exemple une transformation chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique et on calcule la température maximale théorique (température de flamme). On se place systématiquement dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM.

1.2 Équilibres chimiques en systèmes fermés

Programme	Commentaire
Potentiel thermodynamique ; enthalpie libre d'un système.	$G = H - TS$ est définie comme une grandeur énergétique

	du système. On justifie que G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées.
Expressions différentielles de $G(T, P, n_i)$. Critère d'évolution d'un système : $dG_{T,P} \leq 0$.	On utilise les paramètres (T, P, n_i) pour décrire les systèmes où les seuls travaux échangés sont ceux des forces de pression. On exprime l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre.
Identités thermodynamiques. Potentiel chimique μ_i .	On distingue les caractères intensif ou extensif des variables utilisées. On définit le potentiel chimique μ_i à l'aide de la fonction enthalpie libre G .
Enthalpie libre d'un système chimique. Expression de G en fonction des potentiels chimiques des constituants du système. Relation de GIBBS-DUHEM.	
Activité. 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 infiniment diluée ; - solvant.	On adopte pour les potentiels chimiques une expression générale : $\mu_i(T, \text{composition}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$ qui fait référence aux expressions des activités vues en première année. L'établissement de cette expression est hors programme.
Définition du potentiel chimique standard μ_i° à une température T .	Les mélanges non idéaux, les coefficients d'activité, les lois de RAOULT et de HENRY sont hors programme.
Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction et grandeurs standard associées.	
Expression de μ_i° en fonction de l'enthalpie molaire et de l'entropie molaire standard. Expression de $\Delta_r G^\circ(T)$ en fonction des potentiels chimiques standard. Expression $\Delta_r G^\circ(T)$ en fonction des enthalpies libres standard de formation $\Delta_f G^\circ(T)$ des constituants à une température donnée. Enthalpie libre standard de réaction. Expression de $\Delta_r G^\circ(T)$ en fonction de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$. Influence de la température sur $\Delta_r G^\circ(T)$. Relation de GIBBS-HELMHOLTZ.	
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) : $K^\circ(T) = Q_{\text{équi}}(\xi = \xi_{\text{équi}}) = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT)$	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.

1.3 Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique

Programme	Commentaire
Critère d'évolution et d'équilibre d'une réaction chimique.	On exprime $dG(T, P, \xi)$ à partir de la définition de G et du second principe.
Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction. Expression $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q$.	On signale que le sens d'évolution peut être déduit de la comparaison de Q et $K^\circ(T)$. On donne l'allure de la courbe $G(\xi)$.

	La notion d'affinité chimique est hors programme.
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 ». Le calcul de la variance par la règle de GIBBS n'est pas un but du programme.
Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique : - par modification de la valeur de K° . Influence de la température à pression et composition constantes : loi de VAN'T HOFF. - par modification de la valeur du quotient de réaction : - Influence de la pression à température et composition constantes : loi de LE CHATELIER. - 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 identifie pour cela les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable. On définit clairement les notions de composés actifs et de composés 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 Aspects thermodynamiques et cinétiques de l'électrochimie

La maîtrise de l'énergie électrique a toujours constitué l'un des axes principaux de recherche scientifique depuis le XIX^{ème} siècle. La **conversion de l'énergie chimique en énergie électrique** est un sujet-clé pour le développement de nouvelles sources d'énergie.

Dans cette partie, on étudie dans une approche principalement qualitative et expérimentale, les aspects thermodynamique et cinétique de l'oxydoréduction, les courbes courant-potentiel et leur application à l'étude de l'électrolyse, le phénomène de corrosion humide et la protection contre la corrosion, et la conversion énergie chimique-énergie électrique et son stockage. Cette étude se fonde sur les acquis de première année relatifs à l'étude des réactions d'oxydo-réduction et des piles, ainsi que sur la partie de thermodynamique chimique de seconde année pour relier les grandeurs thermodynamiques aux potentiels.

On exploite les courbes courant-potentiel pour justifier ou prévoir le fonctionnement de dispositifs d'intérêt industriel, économique et écologique mettant en jeu la conversion énergie chimique-énergie électrique, qu'ils soient sièges de réactions d'oxydoréduction spontanées (piles électrochimiques, piles à combustibles, phénomènes de corrosion humide) ou forcées (électrolyseurs et accumulateurs).

L'élève doit être capable de proposer l'allure qualitative de ces courbes à partir d'un ensemble de données cinétiques et thermodynamiques fournies.

Les objectifs généraux de cette partie sont :

- choisir de manière rigoureuse et décrire le système physico-chimique étudié ;
- élaborer qualitativement des outils graphiques à partir d'un ensemble de données ;
- pratiquer un raisonnement qualitatif à partir de représentations graphiques.

2.1 Étude thermodynamique des réactions d'oxydoréduction

Programme	Commentaire
Pile électrochimique. Relation entre enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ et potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction. Potentiel rédox. Relation entre enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de réaction et potentiels standard des couples impliqués.	La pile électrochimique a été étudiée en première année. On rappelle rapidement les notions de potentiel d'électrode et de réactions aux électrodes. On exploite cette relation, sur un exemple, pour déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple rédox à partir de données thermodynamiques.

2.2 Étude cinétique des réactions d'oxydo-réduction : courbe courant-potentiel

Cette partie se fonde sur les acquis de cinétique chimique de première année et les prolongent par le tracé et l'exploitation de courbes courant-potentiel.

Les courbes courant-potentiel, dont le tracé est proposé en travaux pratiques, sont un outil essentiel dans la compréhension et la modélisation des systèmes électrochimiques.

L'écart entre le potentiel d'une électrode et son potentiel d'équilibre est appelé surpotentiel plutôt que surtension pour des raisons pédagogiques, en cohérence avec le vocabulaire anglo-saxon correspondant.

Programme	Commentaire
Allure des courbes courant-potentiel (intensité ou densité de courant) : - Surpotentiel - Systèmes rapides et systèmes lents ; - Nature de l'électrode ; - Courant de diffusion limite ; - Vagues successives ; - Domaine d'inertie électrochimique du solvant.	On décrit le montage à trois électrodes permettant de tracer des courbes courant-potentiel et de mesurer un surpotentiel,
Transformations spontanées : notion de potentiel mixte.	On positionne qualitativement un potentiel mixte sur un tracé de courbes courant-potentiel.

2.3 Phénomène de corrosion humide et électrochimique

Programme	Commentaire
Corrosion humide, définitions. 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.
Potentiel de corrosion, intensité de courant de corrosion, densité de courant de corrosion. 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, thermodynamiques et cinétiques. On cite des facteurs aggravants de la corrosion. On interprète qualitativement un phénomène de corrosion différentielle faisant intervenir deux métaux à l'aide de courbes courant-potentiel.
Protection contre la corrosion : protection par revêtement (rôle d'un film de peinture . . .), revêtements chimiques (phosphatation, chromatisation, électrozingage . . .), protections cathodiques et anodiques (protection par anode sacrificielle, protection électrochimique par passivation, protection électrochimique par courant imposé).	On exploite des tracés de courbes courant-potentiel pour expliquer qualitativement : - la qualité de la protection par un revêtement métallique; - le fonctionnement d'une anode sacrificielle.

2.4 Stockage et conversion d'énergie dans des dispositifs électrochimique

Cette partie s'appuie sur les courbes courant-potentiel pour étudier le fonctionnement des piles et leur recharge, ainsi que les électrolyseurs. Ces courbes permettent en effet de déterminer différentes caractéristiques : réactions aux électrodes, tension à vide, tension à imposer pour une recharge, etc.

Programme	Commentaire
Conversion énergie chimique en énergie électrique : fonctionnement des piles. Approche thermodynamique. Transformations spontanées et réaction modélisant le fonctionnement d'une pile électrochimique. Approche cinétique. Courbes courant-potentiel et fonctionnement d'une pile électrochimique.	On établit l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique. On cite la relation entre la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de réaction. On détermine la capacité électrique d'une pile en Ah. On utilise les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide. On cite les paramètres influençant la résistance interne du

	dispositif électrochimique.
Conversion énergie électrique en énergie chimique. Électrolyseur. Généralités sur l'électrolyse : montage expérimental, anode, cathode, tension de seuil d'électrolyse. Surpotentiel anodique, surpotentiel cathodique. Transformations forcées lors d'une électrolyse et de la recharge d'un accumulateur. Relation entre la tension anode-cathode (U_{AC}) et l'intensité I . Prévision des réactions aux électrodes. Dépôt électrolytique : loi de FARADAY. Recharge d'un accumulateur, stockage de l'énergie.	On utilise les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'un dispositif siège d'une électrolyse, prévoir la valeur de la tension de seuil et visualiser les facteurs cinétiques et thermodynamiques qui interviennent lors de l'électrolyse. On montre sur un exemple comment les courbes courant-potentiel permettent d'interpréter les différentes réactions observées expérimentalement. On exploite les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes (purification de la solution électrolytique, choix des électrodes) dans la recharge d'un accumulateur. On évalue l'épaisseur d'un dépôt électrolytique ou la masse de produit formé pour une durée donnée d'électrolyse. On compare la constitution, le fonctionnement et l'efficacité des accumulateurs (lithium ion, nickel métal hydrure, ...). On étudie le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur pour effectuer des bilans de matière et des bilans électriques.

Annexes

1. Liste de matériel de chimie

Le standard national du matériel des CPGE donne la liste globale et détaillée du matériel nécessaire à la mise en œuvre du programme de physique et chimie en ces classes.

Le tableau ci-dessous donne le matériel nécessaire à la mise en œuvre des programmes et que les élèves doivent savoir utiliser lors d'une évaluation pratique avec l'aide d'une notice simplifiée. Une utilisation de matériel hors de cette liste lors d'épreuves d'évaluation n'est pas exclue, mais elle doit obligatoirement s'accompagner d'instructions appropriées et d'une introduction guidée suffisamment détaillée.

Matériel
• Verrerie classique de chimie analytique : burettes, pipettes jaugées et graduées, fioles jaugées, erlenmeyers, béchers, etc. • Matériel classique du laboratoire de chimie : dispositifs de chauffage ou de refroidissement (bain-marie, bain froid, etc.), dispositifs d'agitation, matériel de filtration sous pression atmosphérique et sous pression réduite • Carte d'acquisition • Spectrophotomètre UV-visible • pH-mètre et électrodes de mesure • Voltmètre et électrodes de mesure • Conductimètre et cellule de mesure • Thermomètre • Balance de précision

2. Outils mathématiques pour la chimie

L'utilisation d'outils mathématiques est indispensable en sciences physiques. La capacité à mettre en œuvre de manière autonome certains de ces outils mathématiques dans le cadre des activités relevant de la chimie fait partie des compétences exigibles à la fin de la première année. Le tableau ci-dessous explicite ces outils ainsi que le niveau de maîtrise attendu en fin de première année. Il est complété dans le programme de seconde année. Cependant les situations dont la gestion manuelle ne relèverait que de la technicité sont traitées à l'aide d'outils numériques (calculatrices, logiciels de calcul numérique).

Programme	Savoir-faire mathématiques exigibles
Équations algébriques :	

Systèmes linéaires de n équations à p inconnues.	Identifier les variables (inconnues) nécessaires à la modélisation du problème sous forme d'un système d'équations linéaires. On donne l'expression formelle des solutions dans le seul cas $n = p = 2$.
Équations non linéaires.	Représenter graphiquement une équation de la forme $f(x) = g(x)$ et on interprète graphiquement la ou les solutions.
Équations différentielles linéaires et non linéaires : Équations différentielles linéaires à coefficients constants. Forme canonique. Équations différentielles linéaires du premier ordre à coefficients constants : $y' + ay = f(x)$.	Identifier l'ordre d'une équation différentielle. Trouver la solution générale de l'équation sans second membre (équation homogène). Trouver la solution de l'équation complète correspondant à des conditions initiales données. Représenter graphiquement cette solution. Faire le lien entre les conditions initiales et le graphe de la solution correspondante.
Fonctions : Fonctions usuelles. Dérivée. Dérivée d'une fonction composée. Dérivée temporelle d'une fonction, notation $\frac{dx}{dt}$. Primitive et intégrale. Valeur moyenne. Représentation graphique d'une fonction.	Exponentielle, logarithme népérien et décimal, cosinus, sinus, tangente, puissance réelle ($x \rightarrow x^a$). Connaître et utiliser les développements limités à l'ordre 1 des fonctions $(1+x)^a$ et $\ln(1+x)$, $\exp(x)$.

3. Outils numériques pour la chimie

La prise en compte de l'enseignement de l'informatique en sciences physiques est un défi important pour notre système éducatif. L'introduction d'activités numériques dans le programme des classes préparatoires prend en compte l'importance des sciences numériques dans la formation des scientifiques notamment dans le domaine de la simulation et de la modélisation.

En sciences physiques, l'utilisation des outils numériques de codage en langage Python est centrée sur la découverte de cet outil de programmation et l'exploitation de fonctions extraites de ses diverses bibliothèques. Python - muni de ses nombreuses bibliothèques - est devenu le langage de référence dans les classes préparatoires scientifiques. Il peut être utilisé comme : simple calculatrice, outil de résolution, visualisation graphique (avec Matplotlib), simulation numérique (NumPy/SciPy), calcul formel (SymPy), réalisation d'interface graphique (TKinter, PyQt ...), production de sites,

Les activités numériques de codage fixées dans ce programme permettent aux élèves de développer des connaissances et des savoir-faire utiles à la chimie comme le raisonnement, la logique ou la décomposition d'un problème complexe en étapes plus simples.

Le tableau ci-dessous explicite les outils relatifs aux activités numériques ainsi que les savoir-faire exigibles en fin de première année. Il sera complété dans le programme de chimie de seconde année.

Programme	Savoir-faire exigibles
1. Outils numériques	
Représentation graphique d'un nuage de points.	Utiliser les fonctions de base de la bibliothèque matplotlib pour représenter un nuage de points.
Représentation graphique d'une fonction.	Utiliser les fonctions de base de la bibliothèque matplotlib pour tracer la courbe représentative d'une fonction.
Courbes planes paramétrées.	Utiliser les fonctions de base de la bibliothèque matplotlib pour tracer une courbe plane paramétrée.
2. Équations algébriques	
Résolution d'une équation algébrique ou d'une équation transcendante : méthode dichotomique.	Déterminer, en s'appuyant sur une représentation graphique, un intervalle adapté à la recherche numérique d'une racine par une méthode dichotomique.

	Mettre en œuvre une méthode dichotomique afin de résoudre une équation avec une précision donnée. Utiliser la fonction bisect de la bibliothèque scipy.optimize (sa spécification étant fournie).
3. Intégration – Dérivation	
Calcul approché d'une intégrale sur un segment par la méthode des rectangles.	Mettre en œuvre la méthode des rectangles pour calculer une valeur approchée d'une intégrale sur un segment.
Calcul approché du nombre dérivé d'une fonction en un point.	Utiliser un schéma numérique pour déterminer une valeur approchée du nombre dérivé d'une fonction en un point.
4. Équations différentielles	
Équations différentielles d'ordre 1.	Mettre en œuvre la méthode d'EULER explicite afin de résoudre une équation différentielle d'ordre 1.
Équations différentielles d'ordre supérieur ou égal à 2.	Transformer une équation différentielle d'ordre n en un système différentiel de n équations d'ordre 1. Utiliser la fonction odeint de la bibliothèque scipy.integrate (sa spécification étant fournie).
5. Probabilités – statistiques	
Variable aléatoire.	Utiliser les fonctions de base des bibliothèques random et/ou numpy (leurs spécifications étant fournies) pour réaliser des tirages d'une variable aléatoire. Utiliser la fonction hist de la bibliothèque matplotlib.pyplot (sa spécification étant fournie) pour représenter les résultats d'un ensemble de tirages d'une variable aléatoire. Déterminer la moyenne et l'écart-type d'un ensemble de tirages d'une variable aléatoire.
Régression linéaire.	Utiliser la fonction polyfit de la bibliothèque numpy (sa spécification étant fournie) pour exploiter des données. Utiliser la fonction random.normal de la bibliothèque numpy (sa spécification étant fournie) pour simuler un processus aléatoire.