

## **MPSI-PTSI : COMPARAISON DES PROGRAMMES DE CHIMIE 1995 et 2003.**

Les tableaux de comparaison reprennent les rubriques dans l'ordre du programme de 1995. Pour apprécier les allègements il convient de ne pas se contenter du programme proprement dit mais d'intégrer les conséquences des commentaires qui permettent de mieux limiter les ambitions du cours ou les exigences aux concours.

Le texte du nouveau programme de chimie est beaucoup plus détaillé et développé. Il a été entièrement réécrit pour adapter l'enseignement de la première année de classe préparatoire aux connaissances acquises dans le secondaire et mieux borner les connaissances exigibles. Malgré la longueur du nouveau texte, ces précisions constituent également des allègements.

Il convient enfin de bien réaliser que l'introduction de TP-cours (voir la partie APPROCHE EXPERIMENTALE) n'est qu'un ajout « apparent » : les TP-cours permettent d'affecter explicitement à l'horaire des travaux pratiques l'acquisition d'un certain nombre de connaissances qui ne sont pas nouvelles par rapport à l'ancien programme. Les TP-cours ne sont pas assortis d'exigences manipulatoires puisqu'il n'y a pas d'épreuves de TP de chimie dans les concours. Ils sont l'occasion d'asseoir les notions théoriques sur une base concrète. Enfin ces TP-cours institutionnalisent une pratique des professeurs : l'utilisation des séances de TP pour un travail de type « TP-cours » sur toute une partie du programme.

### **APPROCHE THEORIQUE.**

#### **1. Architecture de la matière (parties IV et I du nouveau programme).**

<b>Programme</b>	<b>Commentaires</b>
<b>I.1 Le modèle quantique de l'atome et la classification périodique.</b>	
<b>Allègements :</b> Le modèle historique de Bohr est simplement évoqué en tant qu'exercice de physique lorsque le moment cinétique aura été traité.	Un commentaire rappelle que l'équation de Schrödinger est toujours hors programme.
La notion de « modèle quantique » de l'atome est réduite à quelques « notions quantiques » (partie IV.1 du programme 2003) : - la notion de fonction d'onde est explicitement hors programme. - la notion de densité de probabilité est abandonnée pour description plus qualitative de la probabilité de présence de l'électron dans une région de l'espace.	
- tout développement théorique sur les hydrogénoïdes est supprimé : on se contente d'affirmer les idées quantiques sur un atome quelconque à l'état fondamental.	Le commentaire limite les connaissances exigibles au sujet de la structure électronique des atomes (exceptions non exigibles...)
Suppression de la notion de facteur d'écran et des règles de Slater.	

Classification des éléments (partie I du programme 2003) : les évolutions des propriétés atomiques et chimiques sont simplement lues sur le tableau de classification (en partie I) et constatées expérimentalement en TP-cours. La notion de famille chimique est privilégiée.

Suppression de toute interprétation quantitative de l'évolution des propriétés atomiques (Slater) : on se borne à 3 propriétés (énergie d'ionisation, affinité électronique et électronégativité) dont on constate simplement la variation.

Suppression de l'étude de l'évolution des rayons covalents, métalliques et ioniques.

Suppression des notions de pouvoir polarisant et de polarisabilité.

**Ajouts :**

Constante de Rydberg.

**I.2 Structures électronique des molécules.**

**Allègements :** ils consistent en une délimitation beaucoup plus précise des connaissances exigibles

**I.3 Structure et organisation de la matière condensée.**

**Allègements :**

Interprétation de la cohésion des cristaux : elle devient plus succincte. La description des différents types de liaison s'effectue sur des exemples précis.

L'étude de la répartition des éléments métalliques dans les trois types d'assemblage compacts selon leur structure électronique disparaît.

L'étude des sites est limitée à l'assemblage cubique à faces centrées.

Assemblage ioniques : suppression dans le cours du type  $\text{CaF}_2$ . L'étude de la relation entre le type structural et les rayons ioniques est exclue.

**Ajout apparent :**

- cristaux métalliques : ils étaient auparavant cités en commentaires.

Un commentaire sur les électrons de valence (partie IV.1.2 du nouveau programme) permet de faire le lien de façon succincte entre la structure électronique de l'atome et les propriétés chimiques.

Un commentaire limite les connaissances exigibles.

Le commentaire rappelle l'un des objectifs qui est de comprendre l'écriture des intermédiaires réactionnels en cinétique.

Il exclut toute étude systématique de mésomérie.

Il limite l'étude à des formules simples :

$$n+m \leq 4$$

Les objectifs sont mieux définis en en-tête et plus modestes. L'étude est centrée sur les cristaux métalliques et ioniques. **Aucune géométrie cristalline n'est exigible.**

Le formalisme est limité : les notions sont illustrées par des exemples précis en nombre plus limité.

L'étude de toute autre structure cristalline doit être guidée et la géométrie explicitement donnée.

La notion de variété allotropique, qui était déjà utilisée en pratique, est ajoutée en commentaire.

## 2. Thermodynamique des systèmes chimiques.

Programme	Commentaires
<b>Allègements :</b> - le texte du programme lui-même, entièrement refait est beaucoup plus détaillé et indique clairement les liens avec le cours de physique.	L'en-tête précise mieux les objectifs et les limites. Il s'agit de privilégier la fonction enthalpie c'est-à-dire l'évolution isobare d'une réaction chimique et de bien maîtriser les bilans enthalpiques. Ceci est bien en accord avec le cours de thermodynamique physique qui s'appuie à présent (nouveau en PTSI) sur le concept de fonction d'état.
- enthalpies de liaison, d'ionisation, d'attachement électronique, et réticulaires ôtées. Ce sont des notions qui chargent actuellement beaucoup les séances de TD en multipliant les cas d'études. Le nouveau programme se concentre sur la fonction enthalpie et l'enthalpie standard de réaction. Un TP-cours permet une meilleure maîtrise des bilans enthalpiques et des enthalpies de réaction.	

## 3. Équilibres en solutions aqueuses (III du nouveau programme).

La rédaction de cette partie est entièrement refaite. Elle n'est plus basée sur une présentation unitaire des bilans d'échange de particules, mais introduit progressivement les bases de la chimie des équilibres en solution aqueuse en distinguant bien les réactions acido-basiques, de complexation, de précipitation et d'oxydo-réduction. Beaucoup de ces connaissances de base qui n'étaient pas explicitées dans l'ancien programme étaient déjà mises en œuvre dans la pratique. D'autre part, l'approche de la constante d'équilibre ayant changé au lycée avec l'introduction du quotient de réaction, il est apparu nécessaire de bien préciser les termes dans lesquels sera écrite la loi de Guldberg et Waage.

L'accent est mis sur les phénomènes d'oxydo-réduction : l'utilisation des couples acido-basiques et des complexes est restreinte à la notion de domaines de prédominance. Il s'agit principalement d'introduire les bases nécessaires en seconde année à l'élaboration des diagrammes potentiels-pH. Par contre, la notion fondamentale de potentiel d'électrode non abordée au lycée, désormais, est introduite avec soin.

Programme	Commentaires
<b>Allègements :</b> Le chapeau écrit en tête de programme pour cette partie, limite plus fortement l'utilisation de la relation de Guldberg et Waage à la détermination de domaines de prédominance d'espèces. Cela élimine les calculs de concentrations d'espèces acido-basiques ou les exercices du genre « redissolution d'un précipité par dissimulation d'un ion dans un complexe »...	

Les études de domaines de prédominance sont limitées en première année à des espèces dissoutes ( hormis l'étude des équilibres de précipitation et le domaine d'existence du solide).

Le diagramme potentiel-pH du fer est supprimé en MPSI.

**Ajouts :**

On énonce simplement le critère d'évolution d'un système chimique vers l'état d'équilibre. Il s'agit d'exploiter le quotient réactionnel Q introduit dans le secondaire. Dans cette approche, la condition de précipitation s'introduit naturellement. Le cas des réactions totales ou nulles est évoqué.

Le commentaire limite cette étude à une brève introduction.

Prévision d'une réaction rédox : il s'agit de dégager un critère simple à partir de l'échelle des potentiels standard (ancienne règle du gamma) qui remplace la comparaison de Q avec  $K^0$  lorsqu'on veut obtenir une « indication » rapide, et en particulier lorsqu'on a affaire à un mélange d'espèces rédox. Bien entendu, ce critère n'a pas la même valeur que celui qu'on déduit de Q.

**Ajouts apparents :**

$K_a$ , constante de dissociation d'un complexe, constante de solubilité : la définition de ces constantes était implicite dans l'ancien programme.

Piles électrochimiques : on explicite des connaissances qui étaient déjà mises en œuvre dans l'ancien programme, lors des TP de mesures potentiométriques en particulier.

#### 4. Cinétique des systèmes chimiques.

##### Programme

##### Commentaires

**Allégements :**

Le contenu est inchangé, mais là encore le texte est totalement refait de façon beaucoup plus précise et détaillée. Il fait le lien avec le secondaire en explicitant notamment l'utilisation de l'avancement.

Les commentaires limitent davantage le contenu et le formalisme utilisé : ils limitent en particulier l'étude des lois de vitesse aux ordres 1 ou 2.

**Ajout apparent :**

L'explicitation, dans une introduction commune au cours de cinétique et de thermodynamique chimique, des variables utiles à la description du système.

L'approche expérimentale et l'outil informatique sont valorisés de façon plus explicite pour limiter les calculs.

## **APPROCHE EXPERIMENTALE.**

### **TP-COURS :**

<b>Programme</b>	<b>Commentaires</b>
<p><b>TP-cours : l'évolution des propriétés chimiques dans le tableau de classification.</b> Il a pour but d'illustrer la lecture du tableau de classification. L'approche expérimentale de la notion de famille chimique figurait déjà dans l'ancien programme sous forme de TP en PT. Le nouveau programme explicite et délimite le contenu de ces expériences.</p>	
<p><b>TP-cours : suivi d'une cinétique par conductimétrie.</b> Il s'agit là encore d'une illustration directe du cours sans ajout réel de connaissances puisque les mesures par conductimétrie figuraient dans l'ancien programme.</p>	<p>Le commentaire limite les connaissances exigibles qui ne dépassent pas les notions introduites dans le cours de physique sur les conducteurs ohmiques. On insiste sur la prise en main des outils de régression linéaire, déjà utilisés auparavant.</p>
<p><b>TP-cours : suivi d'un dosage par potentiométrie.</b> Pas de connaissances nouvelles introduites par rapport à l'ancien programme.</p>	
<p><b>TP-cours : mesure d'une enthalpie de réaction.</b> Idem. Ce TP-cours institutionnalise l'existence d'une manipulation de type « calorimétrique » sur l'ensemble du programme : son absence est actuellement un manque.</p>	
<p><b>TRAVAUX PRATIQUES :</b> La loi de Beer-Lambert n'est plus explicitement citée.</p>	
<p><b>LISTE DE MATERIEL :</b> Il s'agit de matériel « nécessaire à la mise en œuvre » (la liste doit aider les professeurs dans l'équipement de leurs laboratoires) et non pas de matériel « que doivent avoir étudié les élèves » : ainsi, clairement, aucune connaissance relative au spectrophotomètre et à son utilisation n'est exigible en première année.</p>	