

## CHIMIE : OBJECTIFS DE FORMATION

L'enseignement de la Chimie dans les classes de technicien supérieur Chimiste s'inscrit dans la continuité de l'esprit des programmes du baccalauréat STL Chimie, spécialité chimie de laboratoire et de procédés industriels.

Il a vocation à apporter les connaissances indispensables à la formation générale et professionnelle du futur technicien supérieur opérant en laboratoire ou en fabrication. Dans un monde en évolution rapide où une somme énorme de connaissances est disponible, l'enseignement dispensé par le professeur doit éveiller la curiosité, promouvoir le sens de l'observation et développer chez l'étudiant le goût de l'expérience et du concret.

La formation dispensée au cours des deux années de préparation doit, dans une approche équilibrée entre théorie et expérience, apporter à l'étudiant les outils conceptuels et méthodologiques qui lui permettent de comprendre le monde professionnel qui l'entoure et lui donner une grande faculté d'adaptation aux évolutions techniques et industrielles. L'approche transversale des problèmes est favorable à la créativité dans toutes les disciplines et c'est la démarche normale en recherche.

**L'objectif essentiel est que l'étudiant devienne progressivement acteur de sa propre formation.**

La méthode scientifique utilisée empreinte de rigueur et de sens critique doit permettre à l'étudiant :

- de réaliser avec rigueur et objectivité des mesures de laboratoire en prenant en compte la dimension Sécurité pour les personnels et les installations ;
- de prendre la mesure des risques toxicologiques, écotoxicologiques et des impacts environnementaux ;
- d'organiser son travail en mettant en œuvre la méthode des plans d'expérience ;
- de communiquer l'ensemble des résultats sous forme claire, concise, tant à l'écrit qu'à l'oral ;
- d'analyser la pertinence des données et résultats, ordre de grandeur, précision, contrôle de qualité par des méthodes statistiques évoluées.

### PROGRAMME

L'enseignement de la chimie est structuré en trois grandes parties : chimie générale, chimie inorganique et chimie organique. Son contenu est un socle indispensable et incontournable pour la formation du technicien supérieur Chimiste.

Il porte sur la structure de la matière, la thermodynamique, la cinétique des systèmes, l'étude des composés de la chimie minérale et organique. Il s'agit d'une approche théorique et d'une ouverture sur le monde qui nous entoure.

L'étude des matériaux est abordée mais distribuée dans chacun des grands domaines de la chimie : matériaux organiques, matériaux inorganiques. Les propriétés comportementales sont étudiées en physique (rhéologie, tribologie, etc...) et en génie chimique (formulation, conditionnement, etc...).

## MÉTHODES ET MOYENS

L'utilisation de l'ordinateur, en travaux pratiques, dans le champ des disciplines professionnelles pour l'acquisition et le traitement des données sera développée.

L'outil informatique pourra aussi être utilisé pour des simulations dans le cas où des situations se prêtent mal à une expérience personnelle. Selon les circonstances il pourra être fait appel aux divers services offerts par l'appareil et notamment à ceux rendus par les logiciels traitant de problèmes scientifiques, par des logiciels de calcul formel et de représentation graphique ainsi que par des logiciels généraux.

Pour l'enseignement dispensé en travaux pratiques, on ne donne pas une listes de séquences à réaliser impérativement, mais une liste de méthodes et de thèmes : thèmes de synthèses en chimie organique , thèmes de dosages en chimie inorganique.

L'étudiant, à l'issue de sa formation, devra savoir utiliser des matériels dont la liste est précisée.

L'organisation du programme de chimie organique doit permettre aux étudiants, à la fin du cycle de préparation, d'envisager de manière autonome et transversale la stratégie de synthèse.

La rédaction du programme est soigneusement commentée, mais ne préjuge en rien de l'ordre de présentation pour lequel le professeur garde toute latitude pédagogique.

# CHIMIE GÉNÉRALE ET INORGANIQUE :

## COURS DE

### PREMIÈRE ANNÉE.

PROGRAMME DE PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES
<p><b>A) STRUCTURE DE LA MATIÈRE.</b></p> <p><b>Préambule.</b></p> <p><b>L'importance accordée au programme d'atomistique est justifiée, en particulier par ses diverses applications en spectroscopie</b></p> <p><b>I - L'atome.</b></p> <p>I-1- Ses constituants :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- électron ;</li> <li>- noyau: neutron, proton ;</li> <li>- nombres de masse et de charge ;</li> <li>- nucléide, élément, isotope ;</li> <li>- masse atomique relative.</li> </ul> <p>I-2- Le modèle quantique de l'atome.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Mise en évidence expérimentale de la quantification de l'énergie des atomes : spectre de raies.</li> <li>- Onde associée à une particule, probabilité de présence de l'électron ; nombres quantiques <b>n, l, m</b>, orbitale atomique ; géométrie des orbitales <b>s, p, d</b>.</li> <li>- Spin de l'électron, nombre quantique de spin.</li> <li>- Configuration électronique des atomes dans leur état fondamental : principe de Pauli, règle de Klechkowski et règle de Hund.</li> </ul>	<p>Ce paragraphe constitue un rappel de connaissances acquises.</p> <p>Aucun calcul relatif aux expériences historiques (Millikan, Rutherford) ne sera envisagé.</p> <p>Cohésion, défaut de masse, fission, radioactivité sont traités en physique.</p> <p>Les calculs concernant l'identification sont hors programme. Les méthodes de séparation pourront être sommairement décrites.</p> <p>Aucun calcul ni aucune question ne seront posés sur le modèle de Bohr.</p> <p>Les règles de Slater ne sont pas au programme.</p> <p>L'équation de Schrödinger n'est pas au programme.</p>

PROGRAMME DE PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES
<p><b>II - Classification périodique des éléments à partir du modèle quantique de l'atome.</b> (environ 4 heures)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Construction : historique et classification actuelle.</li> <li>- Périodicité des propriétés atomiques : <ul style="list-style-type: none"> <li>• énergie d'ionisation, affinité électronique ;</li> <li>• électronégativité de Pauling ;</li> <li>• notion de pouvoir polarisant et de polarisabilité.</li> </ul> </li> </ul> <p><b>III - La liaison chimique.</b></p> <p>III - 1- La liaison covalente.</p> <p>III - 1.1 - Exploitation de données expérimentales pour déterminer :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- les constantes de force, longueurs et énergies de liaison,</li> <li>- la géométrie, les moments dipolaires et les propriétés magnétiques des molécules.</li> </ul> <p>III - 1.2 - Structure électronique des molécules.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Liaison covalente localisée : notation de Lewis, règle de l'octet et règle des dix huit électrons.</li> <li>- Liaison covalente délocalisée : mésomérie - résonance.</li> <li>- Prévision de la géométrie par la méthode de répulsion des paires électroniques de la couche de valence (VSEPR).</li> <li>- Niveaux énergétiques électroniques : <ul style="list-style-type: none"> <li>• principe de construction des orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'orbitales atomiques ;</li> <li>• diagramme des orbitales moléculaires des molécules diatomiques.</li> </ul> </li> </ul>	<p>La représentation en 18 colonnes est recommandée par l'U.I.C.P.A..</p> <p>Les évolutions et les analogies dans les colonnes et les lignes seront mises en évidence.</p> <p>L'existence d'autres échelles d'électronégativité sera signalée.</p> <p>La présentation de résultats d'expériences en spectroscopie IR (molécules diatomiques), électricité, magnétisme, a pour but d'introduire le modèle de liaison. Les techniques de mesure et les calculs relatifs à la spectroscopie sont hors programme.</p> <p>Le principe de construction sera limité à l'interaction entre deux orbitales atomiques. On se limite aux éléments de la deuxième période.</p>

PROGRAMME DE PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES
<p>– Etude des complexes : structure électronique ; géométrie.</p> <p>III - 2- Autres interactions fortes :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– interaction ionique,</li> <li>– liaison métallique.</li> </ul> <p>III - 3 - Interactions faibles :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– liaison de Van der Waals,</li> <li>– liaison hydrogène.</li> </ul> <p><b>IV - L'état solide.</b></p> <p>IV - 1 - Présentation de l'état cristallin : réseaux, nœuds, maille, motif, coordinence, compacité ;</p> <p>IV - 2 - Les édifices métalliques :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– réseau cubique centré ;</li> <li>– assemblages compacts : cubique faces centrées - hexagonal compact ;</li> <li>– existence de sites interstitiels tétraédriques et octaédriques ;</li> <li>– alliages d'insertion et de substitution : structure, exemples.</li> </ul> <p>IV - 3 - Les édifices ioniques :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– description des divers types de structures : CsCl, NaCl, ZnS (blende), CaF<sub>2</sub> ;</li> <li>– relations entre type structural et rayons ioniques dans le cas des composés AB.</li> </ul> <p>IV - 4 - Les édifices covalents et moléculaires :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– carbone : diamant, graphite ;</li> <li>– cristaux moléculaires : diiode, dioxyde de carbone, glace.</li> </ul>	<p>La structure électronique est envisagée dans le cadre de la théorie du champ cristallin appliquée aux complexes octaédriques. Les propriétés magnétiques des complexes seront évoquées à cette occasion. La nature du ligand ( champ fort, champ faible ) sera précisée le cas échéant. Aucune connaissance sur l'isomérisation n'est exigible.</p> <p>Le modèle de bandes pourra être esquissé de façon très sommaire dans le but de distinguer conducteurs, isolants et semi-conducteurs. On introduira à cette occasion les notions de rayon ionique et de rayon métallique.</p> <p>On insistera sur l'influence de ces liaisons sur les propriétés physico-chimiques. On introduira la notion de rayon de Van der Waals.</p> <p>Les quatorze réseaux de Bravais, les indices de Miller, la loi de Bragg ne sont pas au programme.</p> <p>Le dénombrement et le calcul des dimensions des sites ne seront effectués que dans le cas du réseau cubique compact.</p> <p>Le calcul de l'énergie réticulaire sera fait en thermo chimie en utilisant le cycle de Born-Haber. Le calcul de la constante de Madelung est exclu.</p>

PROGRAMME DE PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES
<p><b>B) THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE.</b></p> <p>En liaison avec le cours de physique où les grandeurs U, H, S, G ont été introduites.</p> <p>I - Le système thermodynamique :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- description d'un système fermé en réaction chimique : avancement de la réaction ;</li> <li>- état standard d'un constituant pur : grandeur molaire standard.</li> </ul> <p>II - Applications du premier principe - thermochimie. Système fermé siège d'une transformation physicochimique :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- énergie interne standard de réaction <math>\Delta_r U^\circ</math> ;</li> <li>enthalpie standard de réaction <math>\Delta_r H^\circ</math> ;</li> <li>enthalpie standard de formation <math>\Delta_f H^\circ</math>.</li> <li>- variation de ces grandeurs avec la température ; température de flamme.</li> </ul> <p>III - Application du 2ème principe aux réactions chimiques.</p> <p>Critère d'évolution spontanée d'un système :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- entropie de réaction <math>\Delta_r S</math> ; variation de cette grandeur avec la température,</li> <li>- potentiel chimique,</li> <li>- enthalpie libre de réaction <math>\Delta_r G</math> ; expression en fonction du produit <math>\pi</math> (<math>\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \pi</math>).</li> </ul> <p>Équilibre chimique :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- condition d'équilibre ;</li> <li>- constante thermodynamique <math>K^\circ(T)</math> ;</li> <li>- variation de <math>K^\circ</math> avec la température ; relation de Van't Hoff ;</li> <li>- détermination de la composition d'un système à l'équilibre (équilibre homogène gazeux, liquide ; équilibre hétérogène) ;</li> <li>- déplacement d'équilibre ;</li> <li>- variance.</li> </ul>	<p>On envisagera des exemples faisant intervenir des changements d'état.</p> <p>On envisagera des exemples faisant intervenir des changements d'état.</p> <p>On se limitera à son expression. La relation de Gibbs-Duhem est hors programme.</p> <p>La démonstration de cette relation ne pourra être exigée des élèves.</p> <p>On pourra choisir des exemples industriels.</p> <p>On se limitera à une étude qualitative.</p> <p>La formule de Gibbs sera donnée sans démonstration.</p>

PROGRAMME DE PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES
<p><b>C ) RÉACTIONS EN SOLUTION AQUEUSE.</b></p> <p><b>Préambule.</b></p> <p>La réflexion sur les phénomènes sera privilégiée en évitant toute dérive calculatoire. Tous les calculs seront effectués sur les concentrations, et non sur les activités. L'étude de la solution sera envisagée à partir de la réaction prépondérante. Un calcul faisant intervenir plus de deux réactions prépondérantes simultanément ne sera pas exigé. La liaison avec les travaux pratiques d'analyse sera largement privilégiée. La détermination des domaines de prédominance ou d'existence des espèces acido-basiques, des complexes, des précipités, des oxydants et réducteurs sera systématique. En ce qui concerne les courbes de dosage, on utilisera une simulation par ordinateur pour obtenir la composition de la solution. Il ne sera pas fait de calculs conduisant à l'établissement des courbes de dosage. L'établissement de diagrammes logarithmiques ne sera pas exigible.</p> <p>I - L'eau.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Permittivité relative, conductivité, ionisation ; structure et mobilité du proton hydraté ; autoprotolyse de l'eau, produit ionique.</li> <li>- Solvatation et solvolysse.</li> <li>- Electrolyte fort, électrolyte faible.</li> </ul> <p>II - Réactions acide-base (formulation de Brönsted).</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Définition des acides et des bases.</li> <li>- Calcul du pH des solutions aqueuses.</li> </ul> <p>- Solutions tampon.</p> <p>III - Réactions de précipitation.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Solubilité et produit de solubilité.</li> <li>- Condition de précipitation.</li> <li>- Effet d'ion commun.</li> <li>- Influence du pH sur la solubilité.</li> </ul> <p>IV - Réactions de complexation.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Stabilité des complexes.</li> <li>- Complexations compétitives.</li> <li>- Complexe et précipitation.</li> <li>- Complexe et pH.</li> </ul>	<p>Le choix de l'ordre de grandeur des concentrations sera guidé par les cas rencontrés en travaux pratiques d'analyse (pas de concentrations très faibles). Le nombre de réactions prépondérantes à envisager sera déterminé par un critère simple comme par exemple la comparaison des produits <math>K_a \times c</math> pour des acides en compétition. Le pouvoir tampon sera défini mais ne fera pas l'objet de calculs.</p> <p>L'effet d'ions non communs ne sera pas envisagé. On se limitera à des exemples simples.</p> <p>On définira les constantes successives et la constante globale. On se limitera à des exemples simples.</p>

PROGRAMME DE PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES
<p>V - Réactions d'oxydo-réduction.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Couple redox : définition, potentiel redox standard, formule de Nernst.</li> <li>- Prévion qualitative et quantitative des réactions ; détermination des constantes d'équilibre.</li> <li>- Oxydo - réduction et pH : diagrammes conditionnels potentiel-pH.</li> <li>- Oxydo - réduction et complexation : diagrammes potentiel-pL.</li> <li>- Oxydo - réduction et précipitations : diagrammes potentiel-pX.</li> </ul>	<p>La formule de Nernst sera donnée sans démonstration. On utilisera la relation : <math>\Delta rG^{\circ} = - n FE^{\circ}</math>.</p> <p>Les conditions nécessaires à l'établissement des diagrammes seront choisies dans un souci de simplification des calculs. Toutes les espèces dissoutes seront supposées exister en solution à la même concentration. L'accent sera mis sur l'exploitation du diagramme qui sera, notamment, utilisée en chimie minérale.</p> <p>Les diagrammes de Frost ne sont pas exigés.</p>

**CHIMIE GÉNÉRALE ET INORGANIQUE :  
COURS DE  
DEUXIÈME ANNÉE.**

PROGRAMME DE DEUXIÈME ANNÉE	COMMENTAIRES
<p><b>A ) CINÉTIQUE CHIMIQUE.</b></p> <p>1 - Définition générale de la vitesse d'une réaction chimique dans le cas d'un réacteur fermé et de composition uniforme : vitesses de disparition et de formation d'un constituant, vitesse globale de réaction.</p> <p>2- Influence des concentrations sur la vitesse d'une réaction ; ordre de réaction ; méthodes expérimentales de détermination.</p> <p>3 - Étude de quelques types de réaction :</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- réactions totales d'ordre 0, 1 et 2 (proportions quelconques),</li><li>- réactions d'ordre 1 donnant lieu à un équilibre chimique,</li><li>- réactions successives d'ordre 1,</li><li>- réactions parallèles d'ordre 1.</li></ul> <p>4 - Influence de la température. Energie d'activation.</p> <p>5 - Notions de mécanismes réactionnels en cinétique homogène.</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Molécularité.</li><li>- Processus élémentaires : intermédiaires de réaction, état de transition.</li><li>- Approximation de l'état quasi-stationnaire.</li><li>- Approximation de l'étape cinétiquement déterminante.</li><li>- Application à la vérification de mécanismes réactionnels, postulat de Hammond, contrôles cinétique et thermodynamique.</li></ul>	

PROGRAMME DE DEUXIÈME ANNÉE	COMMENTAIRES
<p>6 - Catalyse homogène et hétérogène.</p> <p><b>B ) CHIMIE MINÉRALE.</b></p> <p>Cette étude s'appuie sur toutes les notions acquises en chimie générale, c'est pourquoi elle se situe en deuxième année.</p> <p>L'étude des composés en solution aqueuse se fait plutôt à travers le cours de chimie générale et au laboratoire. L'accent sera mis sur l'importance industrielle des composés choisis.</p> <p>1 - L'oxygène.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Etude de la molécule de dioxygène.</li> <li>- Réactivité du dioxygène gazeux</li> <li>- Etude des oxydes ; <ul style="list-style-type: none"> <li>• classification structurale,</li> <li>• évolution du caractère acido-basique,</li> <li>• stabilité et réduction : diagramme d'Ellingham.</li> </ul> </li> </ul> <p>2 - Le chlore.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Etude de la molécule de dichlore.</li> <li>- Réactivité du dichlore gazeux.</li> <li>- Etude du chlore en solution aqueuse : exploitation du diagramme potentiel-pH.</li> <li>- Préparation industrielle du dichlore.</li> <li>- Evolution des propriétés des halogènes : <ul style="list-style-type: none"> <li>• propriétés physiques des atomes, des molécules X<sub>2</sub>, et HX,</li> <li>• propriétés oxydo-réductrices de X<sub>2</sub> en solution aqueuse.</li> </ul> </li> </ul>	<p>Se limiter à des notions très simples pour cette étude ; ne présenter aucun calcul sur la catalyse hétérogène.</p> <p>Signaler l'importance de la catalyse enzymatique sans l'aborder du point de vue formel ; le modèle de Michaelis peut être explicité sans être exigible à l'examen.</p> <p>On signalera, à côté du mélange fer-carbone, les mélanges d'oxydes de métaux ayant une application industrielle (ex : silice-alumine).</p> <p>On se limitera aux espèces de degrés d'oxydation (- I, 0, +I).</p> <p>On utilisera les courbes intensité-potentiel <math>I = f(E)</math>.</p>

PROGRAMME DE DEUXIÈME ANNÉE	COMMENTAIRES
<p>3 - L'ammoniac et l'acide nitrique.</p> <p>3-1- L'ammoniac.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Synthèse industrielle.</li> <li>- Réactivité de l'ammoniac gazeux.</li> <li>- L'ammoniac liquide : <ul style="list-style-type: none"> <li>• propriétés acido-basiques du solvant, comparaison avec l'eau,</li> <li>• propriétés oxydo-réductrices.</li> </ul> </li> </ul> <p>3-2- L'acide nitrique.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Propriétés acides et propriétés oxydantes.</li> <li>- Préparation industrielle.</li> <li>- Notions sur l'industrie des engrais azotés.</li> </ul> <p>4 - L'acide sulfurique.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Préparation industrielle, importance industrielle.</li> <li>- Propriétés acides et propriétés oxydantes.</li> <li>- Notions sur l'industrie des divers types d'engrais.</li> </ul> <p>5- Quelques métaux, alliages, matériaux.</p> <p>5-1 Généralités sur les métaux.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Propriétés physiques et mécaniques, intérêt des alliages ;</li> <li>- Grands principes de la métallurgie : <ul style="list-style-type: none"> <li>• méthodes chimiques,</li> <li>• méthodes électrochimiques : exemple de l'aluminium,</li> <li>• affinage.</li> </ul> </li> </ul>	<p>Le calcul relatif à l'optimisation du rendement par le choix des proportions des réactifs ne sera pas envisagé.</p> <p>Aucun calcul en milieu non aqueux ne sera exigé.</p> <p>Par le procédé de contact.</p>

PROGRAMME DE DEUXIÈME ANNÉE	COMMENTAIRES
<p>5-2 L'uranium.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Élément, propriétés radioactives, enrichissement isotopique.</li> <li>– Le cycle du combustible nucléaire : <ul style="list-style-type: none"> <li>• élaboration du combustible à partir du minerai,</li> <li>• retraitement.</li> </ul> </li> <li>– Propriétés réductrices de l'uranium.</li> </ul> <p>5-3 Le fer.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Diagramme potentiel-pH simplifié et application à la corrosion.</li> <li>– Métallurgie : <ul style="list-style-type: none"> <li>• obtention de la fonte,</li> <li>• passage de la fonte à l'acier,</li> <li>• notions succinctes sur les aciers spéciaux.</li> </ul> </li> </ul>	<p>Aucun détail technologique sur les centrales nucléaires ne sera exigé.</p> <p>On utilisera, sans le construire, le diagramme faisant intervenir <math>Fe_2O_3</math>.</p> <p>On étudiera le diagramme simplifié fer-carbone sans le construire. A cette occasion, la notion de diagramme binaire solide-liquide sera introduite.</p>

# **CHIMIE GÉNÉRALE ET INORGANIQUE : TRAVAUX PRATIQUES D'ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE.**

## **Préambule.**

- Le respect de l'environnement et des règles de sécurité sera une préoccupation constante lors du travail au laboratoire (prise de conscience de la toxicité des produits, récupération des déchets, ...).
- On utilisera aussi souvent que possible l'outil informatique pour l'acquisition et le traitement des données expérimentales.
- On sensibilisera les étudiants aux notions de qualité et de norme.
- On insistera sur l'expression correcte du résultat en fonction de la précision de la méthode.

**ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE.  
TRAVAUX PRATIQUES  
DE PREMIERE ANNEE.**

PROGRAMME DE PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES
<p><i>On se limitera aux réactions en solution aqueuse. L'ordre de progression est laissé à l'initiative du professeur</i></p>	
<p><b>Thèmes</b></p> <p>– DOSAGES ACIDO-BASIQUES :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• utilisation d'indicateurs colorés ;</li> <li>• pHmétrie ;</li> <li>• conductimétrie.</li> </ul> <p>– DOSAGE PAR PRÉCIPITATION :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• gravimétrie ;</li> <li>• volumétrie : méthodes de Mohr et Charpentier Volhard ;</li> <li>• potentiométrie (<math>i = 0</math>) ;</li> <li>• conductimétrie.</li> </ul> <p>– DOSAGES PAR COMPLEXATION. Utilisation de l'EDTA disodique (avec indicateur coloré) :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• dosage direct ;</li> <li>• dosage en retour ;</li> <li>• dosage par substitution.</li> </ul>	<p>Substances étalons à reconnaître :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– étalons primaires ; <ul style="list-style-type: none"> <li>– acide benzoïque,</li> <li>– hydrogénophtalate de potassium,</li> <li>– hydrogénodiiodate de potassium,</li> <li>– hydrogénocarbonate de potassium,</li> <li>– carbonate de sodium.</li> </ul> </li> <li>– étalons secondaires ; <ul style="list-style-type: none"> <li>– acide oxalique,</li> <li>– tétraborate de disodium.</li> </ul> </li> </ul> <p>L'utilisation d'un titrateur automatique doit être envisagée.</p> <p>En gravimétrie, on se limitera à un dosage.</p> <p>Substances étalons ;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– carbonate de calcium,</li> <li>– métaux purs (zinc, cuivre, magnésium).</li> </ul>

PROGRAMME DE PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES
<p>– DOSAGES D’OXYDORÉDUCTION :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• utilisation d’indicateurs colorés ;</li> <li>• potentiométrie (<math>i = 0</math>) ;</li> <li>• manganimétrie ;</li>   <li>• iodométrie ;</li>   <li>• cérimétrie ;</li> <li>• chromimétrie.</li> </ul> <p>– DOSAGES PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE D’ABSORPTION MOLÉCULAIRE (UV, VISIBLE) :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• tracé de spectres d’absorption ;</li> <li>• dosages : méthode de la gamme d’étalonnage.</li> </ul> <p>– DOSAGE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE D’ABSORPTION ATOMIQUE ET D’ÉMISSION ATOMIQUE.</p> <p>– PROPRIÉTÉS ANALYTIQUES D’IONS EN SOLUTION AQUEUSE. Les exemples seront choisis parmi les ions rencontrés en analyse quantitative et en chimie minérale.</p>	<p>Indicateurs colorés : diphénylaminésulfonate de sodium ou de baryum, orthophénanthroline fer (II).</p> <p>Substances étalons : oxalate de sodium, acide oxalique, sel de Mohr. On proposera en outre : la méthode de Zimmerman-Reinhardt. Substances étalons : iodate de potassium, hydrogénodiodate de potassium, trioxyde de diarsenic, dichromate de potassium.</p> <p>Détermination de la D.C.O..</p> <p>On introduira la méthode des ajouts dosés. On signalera l’importance croissante des torches à plasma (ICP).</p> <p>Cette étude basée sur une approche raisonnée plutôt que descriptive, permettra d’illustrer les grands types de réactions.</p>

**ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE:  
TRAVAUX PRATIQUES  
DE DEUXIÈME ANNÉE.**

PROGRAMME DE DEUXIÈME ANNÉE	COMMENTAIRES
<p><b>A) Thèmes.</b></p> <p>METHODES ELECTROCHIMIQUES.</p> <p>– Étude des courbes intensité-potentiel.</p> <p>– Applications :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• polarographie ;</li> <li>• ampérométrie ;</li> <li>• potentiométrie à courant nul : <ul style="list-style-type: none"> <li>– utilisation d'électrodes spécifiques,</li> <li>– utilisation d'une électrode de mercure : <ul style="list-style-type: none"> <li>* mercurimétrie : dosage des ions chlorures et de l'EDTA,</li> <li>* dosage de cations en présence du complexe mercure-EDTA ;</li> </ul> </li> </ul> </li> <li>• potentiométrie à courant imposé ;</li> <li>• électrogravimétrie.</li> </ul> <p>METHODES OPTIQUES : SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION MOLECULAIRE :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• dosage d'un mélange de substances ;</li> <li>• dosage photométrique par suivi d'absorbance en fonction du volume de réactif versé.</li> </ul>	<p>Étude expérimentale : système rapide - système lent. Étude théorique très simplifiée dans laquelle on ne donne pas de développements mathématiques.</p> <p>Utilisation en analyse qualitative. Dosage d'un ion, d'un mélange d'ions ou d'un composé organique. Méthodes à une et deux électrodes indicatrices (telles que mercure, platine, argent). Exemples : électrodes à fluorure, à nitrate, ...</p> <p>On se limitera au montage à deux électrodes indicatrices.</p> <p>On pourra utiliser une fibre optique.</p>

PROGRAMME DE DEUXIÈME ANNÉE	COMMENTAIRES
<p>CHROMATOGRAPHIE SUR RESINES ECHANGEUSES D'IONS.</p> <p>TECHNIQUES SPECIFIQUES.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Dosages d'acides ou de bases très faibles.</li>   <li>• Dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl.</li> <li>• Dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer.</li> </ul> <p>DOSAGES DE SUBSTANCES ORGANIQUES</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Détermination des indices d'iode, d'acide, d'ester et de saponification.</li> <li>• Dosages de substances telles que : alcool, cétone, aldéhyde, phénol, amine.</li> </ul> <p>ÉTUDE DE CINETIQUES DE REACTIONS.</p> <p>DETERMINATION DE CONSTANTES THERMODYNAMIQUES.</p> <p><b>B) Couplage de méthodes analytiques.</b></p> <p>Après l'étude des différents thèmes, on combinera les techniques acquises au cours des deux années à l'occasion de séances récapitulatives.</p> <p><b>C) Compléments sur les appareillages professionnels.</b></p> <p>Organisation de visites (laboratoires, sites industriels).</p>	<p>On soulignera l'importance croissante de la chromatographie ionique.</p> <p><i>Exemples :</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– acide borique en présence de polyols,</li> <li>– acide phosphorique en présence d'ions <math>Ag^+</math>,</li> <li>– ions <math>NH_4^+</math> ou acides aminés en présence de méthanal,</li> <li>– en milieu non aqueux ; dosage de l'hydrogénéphthalate de potassium par l'acide perchlorique, en milieu acide acétique.</li> </ul> <p><i>Exemples :</i> analyse des eaux, engrais, ciments, détergents, alliages, bains industriels, ...</p> <p>Progressivement l'étudiant devra choisir de manière autonome les méthodes et, en conséquence, les appareils à utiliser. Il devra savoir consulter des tables de données.</p> <p><i>Exemples :</i> torche à plasma, fluorescence X, chromatographie ionique, microscope électronique,...</p>

# CHIMIE GÉNÉRALE ET INORGANIQUE : TRAVAUX PRATIQUES.

A LA FIN DES DEUX ANNÉES, LES ÉTUDIANTS  
DOIVENT SAVOIR UTILISER LES APPAREILS SUIVANTS.

1) Verrerie et instruments usuels de laboratoire.

2) Matériel d'analyse.

a) Électrochimie :

- pHmètre - millivoltmètre,
- ionomètre,
- conductimètre,
- dispositif pour polarographie,
- dispositif pour potentiométrie à courant imposé,
- dispositif pour ampérométrie,
- dispositif pour électrogravimétrie,
- titrateur automatique,
- différents types d'électrodes.

b) Spectrophotométrie :

- spectrophotomètre d'absorption atomique,
- spectrophotomètre d'absorption moléculaire UV-visible,
- photomètre de flamme.

3) Matériel informatique : ordinateur avec logiciels d'acquisition et de traitement des données expérimentales, tableur graphique.

# CHIMIE GÉNÉRALE ET INORGANIQUE :

## LISTE DU MATÉRIEL NÉCESSAIRE POUR LES TRAVAUX PRATIQUES EN TS CHIMIE

- Balance électronique ou  $1/10^0$  mg , portée 150g.
- Verrerie usuelle (ordinaire, graduée, jaugée).
- Agitateurs magnétiques (simple ou chauffant).
- Phmètre, millivoltmètre, ionomètre avec possibilité d'interfaçage à l'ordinateur.
- Electrodes de référence, électrodes de verre, électrodes métalliques.
- Electrodes spécifiques (fluorure, nitrate, ...).
- Titracteur automatique (si possible avec dispositif Karl Fischer).
- Conductimètre avec possibilité d'interfaçage à l'ordinateur.
- Cellule de conductimétrie.
- Bain thermostaté.
- Etuve.
- Four pour calcination.
- Dessiccateur.
- Matériel pour filtration sous vide.
- Spectrophotomètre d'absorption moléculaire visible et UV-visible :
  - de routine,
  - avec logiciel d'exploitation,
  - éventuellement avec fibre optique.
- Cuves en verre ou en plastique, et en quartz.
- Photomètre de flamme.
- Spectrophotomètre d'absorption atomique.
- Stand de polarographie.
- Potentiostat.
- Electrodes tournante (Pt, carbone, ... ).
- Microampèremètre.
- Dispositif pour potentiométrie à courant imposé.
- Dispositif pour électrogravimétrie.
- Colonne pour résines échangeuses d'ions.
- Montage pour dosage de Kjeldahl.
- Ordinateur avec imprimante et logiciels d'acquisition et de traitement des données expérimentales.
- Tableur graphique.

# CHIMIE ORGANIQUE :

## COURS DE

### PREMIERE ET DEUXIEME ANNEE.

#### Préambule.

L'ordre présenté ci-dessous ne l'est qu'à titre indicatif, et il couvre les deux années. D'autres progressions sont possibles. L'exercice de la liberté pédagogique ne doit pas faire oublier que certains étudiants changent d'établissement entre la classe de STS1 et celle de STS2.

PROGRAMME	COMMENTAIRES
<b>A) CHIMIE ORGANIQUE GÉNÉRALE.</b>	
1- Détermination d'une formule brute.	On se limitera à l'exploitation des résultats de la microanalyse élémentaire limitée à C, H, O, N, S et halogènes, la masse molaire étant fournie.
2- L'atome de carbone et ses liaisons.	On se limitera à une description géométrique des liaisons dans la molécule (direction, longueur, symétrie, ...). Représentations développées, semi-développées et topologiques.
3- Isomérie.	La manipulation de modèles moléculaires pour concrétiser les notions abordées dans ce paragraphe se fera en travaux dirigés.
3.1 - Isomérie structurale.	
3.2 - Introduction à la stéréochimie : <ul style="list-style-type: none"> <li>• représentations graphiques des molécules ;</li> <li>• notions de conformation et configuration.</li> </ul>	Représentations perspective, de Cram, de Newman, de Fischer et de Haworth.
3.3 - Analyse conformationnelle.	Diagrammes énergétiques ( $E_p$ en fonction de $\alpha$ (angle du dièdre)) ; cas des chaînes saturées simples non cycliques et cycliques ; cas des diènes conjugués.

PROGRAMME	COMMENTAIRES
<p>3.4 - Isomérisation de configuration :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• chiralité, activité optique ;</li>   <li>• énantiomérisation ;</li>   <li>• diastéréoisomérisation ;</li>   <li>• lien entre chiralité et activité biologique.</li> </ul>	<p>Règles séquentielles de Cahn-Ingold-Prelog ; nomenclatures R, S et D, L. On étudiera principalement les molécules possédant un centre d'asymétrie ; on évoquera le cas des allènes, des hydrures spiraniques et des biphényles ortho-disubstitués.</p> <p>Principes de résolution des racémiques.</p> <p>Cas des doubles liaisons (nomenclature Z,E) ; cas des cyclanes (nomenclature cis-trans) ; cas des stéréoisomères non cycliques et cycliques ayant deux atomes de carbone asymétriques.</p> <p>On pourra prendre comme exemple : le lindane, la thalidomide, ...</p>
<p>4- Réactivité en chimie organique.</p>	
<p>4.1 - Effets électroniques dans les liaisons.</p>	<p>Polarisation et polarisabilité d'une liaison ; effet inducteur ; effet mésomère, délocalisation électronique.</p>
<p>4.2 - Tautomérisation et ses conséquences.</p>	<p>On se limitera à la prototropie.</p>
<p>4.3 - Notion de mécanisme réactionnel.</p>	<p>Présentation des diagrammes énergétiques <math>E_p = f(C.R.)</math> des processus en une étape ou deux étapes élémentaires ; approche des notions de contrôle thermodynamique et cinétique.</p>
<p>4.4 - Intermédiaires réactionnels.</p>	<p>Structure, stabilité, réactivité ; on étudiera principalement les carbocations, les carbanions et les radicaux ; on évoquera le cas des méthylènes (carbènes).</p>
<p>4.5 - Acido-basicité de Brønsted et de Lewis.</p>	
<p>4.6 - Nucléophilie, électrophilie.</p>	
<p>4.7 - Orientation des réactions.</p>	<p>Régiosélectivité, stéréosélectivité, stéréospécificité.</p>
<p>5- Solvants.</p>	<p>Polaires ; apolaires ; protiques ; aprotiques. Notions simples de lipophilie, hydrophilie, amphiphilie.</p>
	<p>Effets toxicologiques de la famille des solvants.</p>

PROGRAMME	COMMENTAIRES

PROGRAMME	COMMENTAIRES
<b>B ) CHIMIE ORGANIQUE FONCTIONNELLE.</b>	
<p>A l'occasion de chaque chapitre, on donnera la nomenclature (officielle et triviale), les propriétés spectroscopiques, physiques et toxicologiques, ainsi que les réactions dangereuses, les préparations et les applications industrielles.</p>	
<p>L'initiation à la synthèse organisée sera développée tout au long du cycle (protection de fonction, rétrosynthèse, ...).</p>	
<p>Les mécanismes seront interprétés uniquement en termes de contrôle de charge ; la notion d'orbitale frontière est hors programme.</p>	
<p>A l'occasion de l'étude des propriétés des différentes familles, on insistera sur l'appartenance des réactions rencontrées aux grands types de mécanismes.</p>	
<p>Seuls les mécanismes des réactions marquées d'un astérisque (*) sont exigibles à l'examen.</p>	
<b>I - RÉACTIVITÉ DES HYDROCARBURES ET DES COMPOSÉS MONOFONCTIONNELS.</b>	
ALCANES	raffinage du pétrole : pétrochimie ; halogénéation : substitution radicalaire * ; nitration ; sulfonation ; oxydation.
ALCÈNES	1- Addition électrophile. mécanisme général * ; halogénéation*, hydratation*, hydrohalogénéation* ; formation d'halohydrines* ; réarrangement d'un carbocation ;  2- Autres additions. addition radicalaire de HBr* ; hydroboration ; hydrogénation ; oxosynthèse ; addition des méthylènes (carbènes) ;  3- Oxydations. avec et sans coupure de la molécule ;  4- Substitution allylique. halogénations.
ALCYNES	1- Additions. hydrogénation ; additions électrophiles ; hydroboration ;  2- Propriétés des alcynes vrais. propriétés acides ; propriétés nucléophiles des ions alcyures.
COMPOSÉS AROMATIQUES	1- Notion d'aromaticité. règle de Hückel sans calculs de mécanique quantique ;

PROGRAMME	COMMENTAIRES

PROGRAMME	COMMENTAIRES
2- Substitution électrophile.	mécanisme général* ; monosubstitution* ; polysubstitution, règles de Hollemann : la justification de ces règles par l'étude des intermédiaires de Wheland ne peut faire l'objet d'une question à l'examen ; le cas du naphthalène sera traité de façon succincte ;
3- Réactions de la chaîne latérale.	halogénéation et oxydation ;
4- Additions.	halogénéation ; hydrogénation ;
5- Réduction de Birch.	
6- Oxydations du cycle.	cas du benzène, du naphthalène, de l'anthracène ;
7- Hétérocycles à caractère aromatique.	on traitera d'un hétérocycle à 5 chaînons possédant un seul hétéroatome et d'un hétérocycle à 6 chaînons : la pyridine ; on mettra en évidence leur différence de comportement.
<b>DÉRIVÉS HALOGÉNÉS</b>	
1- Substitution nucléophile.	substitution nucléophile unimoléculaire (SN1) et bimoléculaire (SN2)* ;
2- Réaction d'élimination.	élimination unimoléculaire (E1) et bimoléculaire (E2)* ; compétition substitution nucléophile-élimination ;
3- Action des métaux et du silicium.	
4- Halogénures éthyléniques.	SN avec les composées vinyliques et allyliques.
<b>ORGANOMÉTALLIQUES</b>	
1- Organomagnésiens mixtes : - constitution ; - propriétés basiques ; - propriétés nucléophiles.	justification du choix du solvant ;  schémas réactionnels des réactions avec les époxydes, les dérivés halogénés, les orthoesters et les composés comportant les groupes C=O et C=N ;

PROGRAMME	COMMENTAIRES
2- Autres organométalliques.	comparaison de la réactivité de quelques organométalliques ; en particulier, action des lithien, magnésien et cuprate avec une cétone conjuguée.
ALCOOLS	(à cette occasion on montrera la similitude thiols - alcools)
1- Propriétés acido-basiques.	
2- Propriétés nucléophiles.	déshydratation* ; estérification* ; halogénéation ; acétalisation ;
3- Oxydations ; déshydrogénation.	obtention d'aldéhydes, de cétones ou d'acides.
PHÉNOLS	
1- Acidité.	
2- Substitution électrophile.	influence du groupe OH* ;
3- Propriétés nucléophiles.	éthérification*, acylation* ;
4- Réactions de condensation.	milieu acide et milieu basique : - synthèse de phtaléines et de phénoplastes ; - réactions de Kolbe et de Reimer-Tiemann.
5- Oxydo-réduction.	
ÉPOXYDES ET ÉTHERS-OXYDES	
1- Ouverture du cycle des époxydes.	attaque nucléophile* ; ouverture par catalyse acide* ;
2- Propriétés nucléophiles des éthers-oxydes.	action de l'acide iodhydrique ;
3- Réaction due à l'hydrogène en $\alpha$ des éthers-oxydes.	formation des hydroperoxydes ; corrélation avec les risques encourus lors de la manipulation des éthers-oxydes.

PROGRAMME	COMMENTAIRES
<p>AMINES ALIPHATIQUES</p> <p>1- Propriétés basiques.</p> <p>2- Propriétés nucléophiles.</p> <p>3- Ions ammonium quaternaires.</p>	<p>formation d'amides*, d'imines*, d'énamines*, formation de sulfonamides, d'isocyanates ; réaction avec l'acide nitreux : schéma réactionnel ;</p> <p>élimination d'Hofmann*.</p>
<p>AMINES AROMATIQUES</p> <p>1- Propriétés basiques.</p> <p>2- Substitution électrophile.</p> <p>3- Propriétés nucléophiles.</p> <p>4- Oxydations.</p>	<p>influence du groupe NH<sub>2</sub>* ;</p> <p>formation d'amides* ; réaction avec l'acide nitreux ;</p> <p>on se limitera à la formation de noir d'aniline et de dérivés nitrés.</p>
<p>DIAZOIQUES</p> <p>1- Réactions avec départ d'azote.</p> <p>2- Réactions sans départ d'azote.</p> <p>3- Le diazométhane.</p>	<p>halogénations ; préparation de nitriles, de phénols ; désamination nitreuse ;</p> <p>préparation d'azoïques* ; réduction en hydrazines substituées ;</p> <p>la préparation n'est pas au programme ; réactions avec les composés à hydrogène mobile et les composés carbonylés.</p>
<p>ALDÉHYDES-CÉTONES</p> <p>1- Addition nucléophile au carbonyle.</p>	<p>mécanisme général* ; eau* ; alcools* ; thiols* ; organométalliques* ; alcynures* ; hydrures* ; dérivés du type A-NH<sub>2</sub>* ; acide cyanhydrique* ; hydrogénosulfite de sodium* ; pentachlorure de phosphore ; réactions de Doebner-Knoevenagel ; réaction de Wittig* ; à propos de la formation des cétoximes on traitera la transposition de Beckmann en milieu acide* ;</p>

PROGRAMME	COMMENTAIRES
<p>2- Réactions dues à l'hydrogène en <math>\alpha</math>.</p> <p>3- Aldéhydes aromatiques.</p> <p>4- Cétones conjuguées.</p> <p>5- Réactions d'oxydo-réduction.</p>	<p>aldolisation*, cétolisation*, crotonisation* ; halogénéation en milieu acide et basique* ;</p> <p>réaction de Perkin ; benzoïnation ;</p> <p>addition 1,4 de Michael* ; action des organomagnésiens* ;</p> <p>réductions en alcanes et en alcools ; réduction duplicative ; oxydation en milieu acide ou basique des aldéhydes ; oxydation des cétones avec coupure de la chaîne carbonée ; réaction de Cannizzaro*.</p>
<b>ACIDES CARBOXYLIQUES</b>	
<p>1 - Propriétés acides.</p> <p>2 - Passage aux dérivés d'acides.</p> <p>3 - Halogénéation en <math>\alpha</math>.</p> <p>4 - Passage aux dérivés carbonylés.</p> <p>5 - Réduction.</p>	<p>le mécanisme est hors programme ;</p> <p>réactions de Piria et de Sabatier-Senderens.</p>
<b>DÉRIVÉS D'ACIDES</b>	
<p>1 - Chlorures, anhydrides, esters, amides, nitriles.</p> <p>2 - Dégradation d'Hofmann des amides.</p> <p>3 - Réactions dues à la mobilité de l'hydrogène en <math>\alpha</math> du carbonyle des esters et des nitriles.</p>	<p>réactivités comparées ; hydrolyse ; réductions (catalytique et par les hydrures) ; réactions avec les organométalliques.</p>
<b>II - RÉACTIVITÉ DES COMPOSÉS POLYFONCTIONNELS.</b>	
<b>DIÈNES CONJUGUÉS</b>	
<p>1 - Addition électrophile 1,2 et 1,4 .</p> <p>2 - Synthèse de Diels-Alder.</p>	<p>contrôles cinétique et thermodynamique ;</p> <p>on étendra au cas des dérivés carbonylés <math>\alpha,\beta</math>-insaturés ; à propos de la stéréochimie de l'addition, on n'abordera pas l'étude des isomères endo et exo.</p>

PROGRAMME	COMMENTAIRES
<p><b>DIOLS</b></p> <p>1 - Déshydratation.</p> <p>2 - Oxydations.</p> <p>3 - Protection du groupe carbonyle.</p>	<p>déshydratations inter et intramoléculaire ; transposition pinacolique * ;</p> <p>avec ou sans coupure de la molécule.</p>
<p><b>COMPOSÉS DICARBONYLÉS</b></p> <p>1 - Composés 1,2-dicarbonylés.</p> <p>2 - Composés 1,3-dicarbonylés.</p>	<p>glyoxal : réaction de Cannizzaro intra- moléculaire* ;</p> <p>benzile : réaction de transposition benzylique ; propriétés acides ; tautomérie.</p>
<p><b>DIACIDES</b></p> <p>1 - Propriétés acides.</p> <p>2 - Déshydratation et décarboxylation.</p> <p>3 - Esters maloniques.</p>	<p>influence de la structure ;</p> <p>influence de la structure ;</p> <p>on se limitera à la synthèse malonique *.</p>
<p><b>III - APPLICATIONS.</b></p>	
<p><b>MATÉRIAUX MACROMOLÉCULAIRES</b></p> <p>1 - Polymérisation par addition.</p> <p>2 - Polymérisation par condensation.</p> <p>3 - Relations structure-propriétés.</p> <p>4 - Les matières plastiques.</p> <p>5 - Produits de dégradation.</p>	<p>réactions radicalaires, cationiques, anioniques, de Ziegler-Natta ;</p> <p>on introduira les notions de tacticité, de polymères thermoplastiques et thermodurcissables et d'élastomères ;</p> <p>on soulignera l'intérêt des adjuvants à l'aide de quelques exemples.</p>
<p><b>COMPOSÉS D'INTÉRÊT BIOLOGIQUE</b></p>	<p>On se contentera dans ce paragraphe de décrire les principales structures rencontrées dans ces molécules et d'étudier les propriétés fondamentales qui en découlent.</p>

PROGRAMME	COMMENTAIRES
<p>1 - Acides <math>\alpha</math>-aminés - Polypeptides - Protéines :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- propriétés acido-basiques ;</li> <li>- stéréochimie des acides aminés naturels ;</li> <li>- liaison peptidique ;</li> <li>- stéréochimie des protéines ;</li> <li>- intérêt biologique.</li> </ul> <p>2 - Glucides :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- présentation des principales familles ;</li> <li>- anomérie ;</li> <li>- intérêt biologique.</li> </ul> <p>3 - Lipides :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- classification ;</li> </ul> <p>- utilisations dans les domaines biologiques, alimentaires et industriels.</p>	<p>structures primaire et secondaire.</p> <p>lipides simples ou homolipides : triglycérides, cires ; lipides complexes ou hétérolipides : phospholipides ; micelles, liposomes, membranes.</p>

# CHIMIE ORGANIQUE : TRAVAUX PRATIQUES DE PREMIÈRE ET DEUXIÈME ANNÉE.

La sensibilisation aux problèmes de toxicologie, d'écotoxicologie et de sécurité, par rapport aux produits utilisés, aux appareillages, aux réactions mises en jeu, devra être un souci constant. Au cours de chaque séance, on recherchera dans la documentation disponible les risques encourus, ainsi que les précautions à prendre pour s'en garantir et protéger l'environnement. Il est important que les élèves soient sensibilisés aux bonnes pratiques de laboratoire (B.P.L.) ; on insistera particulièrement sur la saisie, le classement, l'archivage de l'information et la tenue d'un cahier de laboratoire.

PROGRAMME	COMMENTAIRES
<b>A) TECHNIQUES DE SYNTHÈSE, DE SÉPARATION ET DE PURIFICATION.</b>	
Initiation, ou révision, des techniques fondamentales du laboratoire de chimie organique (distillation, cristallisation, extraction, contrôle des constantes physiques, etc...).	On présentera le matériel de synthèse et les différents types d'appareillage utilisés selon les conditions réactionnelles. On expliquera les raisons du choix de tel ou tel type d'appareillage (pour toute cette partie, on pourra s'aider utilement de catalogues de fournisseurs de matériel).
<b>B) MÉTHODES SPECTROMÉTRIQUES.</b>	
L'étude théorique est limitée au minimum nécessaire à l'exploitation correcte des spectres, ceci en complément des notions théoriques étudiées dans les autres disciplines. L'étude technologique des différents types d'appareillage est exclue. L'étude des spectres donnera lieu à l'utilisation de logiciels et de banques de données.	
1. Spectrométrie de masse.	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Identification des isotopes.</li> <li>– Pics "parents" P, P+1, P+2.</li> <li>– Fragmentations simples.</li> <li>– L'étude des transpositions est exclue.</li> </ul>
2. Spectroscopie IR	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Différentes techniques de préparation de l'échantillon (film, pastilles, etc...).</li> <li>– Tracé de spectres.</li> <li>– Identification des groupes caractéristiques.</li> <li>– On montrera (si possible) comment l'IRTF permet d'appliquer l'IR à l'analyse quantitative.</li> </ul>
3. Spectroscopie de RMN.	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Exploitation de spectres de RMN du proton et du <sup>13</sup>C.</li> <li>– On se limitera aux couplages AX et AMX.</li> </ul>
4. Spectroscopie UV-visible.	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Tracé de spectres.</li> <li>– Applications à l'identification de composés et</li> </ul>

PROGRAMME	COMMENTAIRES
<p>5. Application à la détermination des structures.</p>	<p>à leur dosage.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilisation de règles empiriques permettant de prévoir la longueur d'onde de certaines bandes d'absorption caractéristiques et d'identifier certains types de structures.</li> </ul> <p>On montrera la complémentarité des différentes techniques.</p>
<p><b>C) MÉTHODES CHROMATOGRAPHIQUES.</b></p>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Chromatographie sur colonne.</li> <li>- Chromatographie sur couche mince.</li> <li>- Chromatographie en phase gazeuse.</li> <li>- Chromatographie liquide haute performance.</li> </ul>	<p>On s'efforcera de faire apparaître les raisons motivant le choix de telle ou telle technique et de relier les conditions opératoires (nature de la phase stationnaire, de l'éluant, des conditions de température et de débit en phase gazeuse, etc...) à la nature des composés étudiés.</p> <p>Les TP de chromatographie seront l'occasion de familiariser les élèves à la saisie et au traitement des données par un système informatisé.</p>
<p><b>D) THÈMES DE SYNTHÈSE ORGANIQUE.</b></p>	
<p>On illustrera à l'échelle du laboratoire les réactions importantes de la chimie organique, en les rattachant aux grandes opérations unitaires de l'industrie organique. On commencera par des réactions simples et des synthèses à une seule étape, le but devant être au cours du cursus, d'arriver à la réalisation de préparations en plusieurs étapes.</p> <p>On mettra en évidence les méthodes permettant de protéger un groupement fonctionnel. Les opérations dirigées au début, devront évoluer progressivement vers une plus grande autonomie, incluant :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- des recherches bibliographiques ;</li> <li>- le choix du matériel et des réactifs ;</li> <li>- le calcul des quantités mises en œuvre ;</li> <li>- des propositions de variation des paramètres pour optimiser les résultats (on pourra à ce sujet aborder succinctement les plans d'expérience) ;</li> <li>- la proposition et la mise en œuvre de méthodes de contrôle des matières premières et des produits.</li> </ul> <p>La liste ci-dessous n'est proposée qu'à titre indicatif, pour les séances ne comportant qu'une préparation en une seule étape réactionnelle :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- oxydations ;</li> <li>- réductions ;</li> <li>- réactions de Friedel et Crafts ;</li> <li>- réactions de transpositions ;</li> <li>- halogénations ;</li> <li>- réactions mettant en œuvre un organo-magnésien mixte ;</li> </ul> <ul style="list-style-type: none"> <li>- préparation d'un éther (à cette occasion on pourra montrer l'intérêt de la catalyse inter-faciale) ;</li> <li>- déshydratation ;</li> <li>- nitration en série aromatique ;</li> </ul>	

PROGRAMME	COMMENTAIRES
– réactions mettant en œuvre une diazotation ; – estérification et réactions apparentées (transestérification, réactions d'acylation des phénols et des amines) ; – réactions de condensations.	

Remarque : l'horaire indiqué de 4 heures est un horaire hebdomadaire élève moyen, mais les séances peuvent être de durées inégales, l'horaire global annuel devant être respecté. On peut ainsi envisager des séances d'une demi-journée (4 à 6 heures) ou des séances d'une journée (8 heures).

## CHIMIE ORGANIQUE : TRAVAUX PRATIQUES.

A LA FIN DES DEUX ANNÉES, LES ÉTUDIANTS  
DOIVENT SAVOIR UTILISER LES APPAREILS SUIVANTS.

1) Verrerie ou appareil de laboratoire nécessaire pour effectuer les opérations de :

- synthèse ;
- décantation ;
- filtration ;
- distillation ;
- extraction ;
- chauffage ;
- séchage ;
- pesée.

2) Appareillage pour analyse :

- mesure de point de fusion ;
- mesure d'indice de réfraction ;
- chromatographies sur colonne, sur couche mince, en phase gazeuse, liquide haute performance ;
- spectrophotomètres UV-visible et IR.

# CHIMIE ORGANIQUE :

## LISTE DU MATÉRIEL NÉCESSAIRE POUR LES TRAVAUX PRATIQUES EN TS CHIMIE

Laboratoire équipé d'un système d'évacuation à chaque poste de travail, de hottes aspirantes et d'un réseau de vide.

Verrerie ou appareils de laboratoire nécessaires pour effectuer les opérations de :

- synthèse : réacteurs de 100 mL, de 250 mL et de 500 mL, réfrigérants à reflux, ampoules de coulée isobares, ampoules à brome, sondes de température et thermomètres digitaux, moyens de chauffage et d'agitation, supports élévateurs, pinces, noix, barres de montage, flacons laveurs, tubes de garde, entonnoirs (pour liquides et solides), cristallisoirs, éprouvettes, erlenmeyers et béchers de différentes capacités ;
- décantation : ampoules à décanter de 100 mL, de 250 mL, de 500 mL, anneaux de fixation ;
- filtration : fioles à vide de 250 mL, de 500 mL, de 1 L, filtres Büchner, filtres de Goosh ;
- distillation : ballons de 50 mL, 100 mL, 250 mL, colonnes Vigreux, têtes de distillation, réfrigérants droits, allonges courbes, séparateurs à plusieurs voies pour distillation sous vide, récepteurs, manomètres ;
- extraction : décanteurs de Dean-Stark, extracteurs de Soxhlet, évaporateurs rotatifs (1 pour 4 étudiants) ;
- chauffage : agitateurs magnétiques chauffants, chauffe-ballons, moteurs et pales d'agitation, bains thermostatés (1 pour 4 étudiants), bains d'huile ;
- mesure de point de fusion : bancs Köfler (1 pour 4 étudiants), appareils de mesure de point de fusion automatique ;
- mesure d'indice de réfraction : réfractomètres d'Abbe (1 pour 4 étudiants) ;
- séchage : étuves (2 par laboratoire), étuves à vide ;
- pesée : balances monoplateau électroniques au 1/10 g et au 1/100 g, balance IR pour taux d'humidité ;
- chromatographie : cuves de chromatographie, lampes UV, sèche-cheveux, pulvérisateurs, dessiccateurs, colonnes chromatographiques.

Appareillage pour analyse :

- spectrophotométrie :
  - IR : spectrophotomètre IR à transformée de Fourier avec cellule à liquide, et matériel pour solide (mortier et pilon en agathe, presse pour empastillage) ou appareil de diffusion ou cellule ATR (Attenuated Total Reflectance).
  - UV-visible : spectrophotomètre UV-visible avec système de traitements de données (logiciel adapté).
- chromatographie :
  - CPG : chromatographe en phase gazeuse à programmation de température avec injecteur split/splitness, détecteur TCD ou FID, colonnes capillaires et système informatique de traitement des données.
  - HPLC : chromatographe liquide haute performance avec pompe isocratique, avec vanne d'injection, détecteur UV, colonnes et système informatique de traitement des données ; cuves à ultrasons.

# GÉNIE CHIMIQUE : OBJECTIFS DE FORMATION

Cet enseignement comporte trois aspects différents formant un tout : **théorie, schématisation, travail pratique sur installations à caractère industriel**. Il est donc important que le professeur enseignant la théorie, enseigne également le schéma et les travaux pratiques où tous les aspects interviennent.

## OBJECTIF DE LA FORMATION

L'objectif est de former des techniciens supérieurs Chimistes capables de s'intégrer (après une classique période d'adaptation) dans une équipe de production.

Les étudiants doivent donc :

- **Comprendre** un procédé de fabrication.
- **Connaître** le matériel industriel et les appareils les plus courants (pompes, échangeurs, réacteurs, colonnes, etc...) comportant ou non des automatismes ou des régulations.
- **Savoir utiliser** ces appareils, c'est-à-dire, connaître leur principe de fonctionnement et les calculs qui s'y rapportent.
- **Savoir travailler** en équipe et tenir un tableau de marche.
- **Savoir identifier** et maîtriser les risques liés aux matériels, aux installations et aux procédés.
- **Connaître et respecter** les règles de sécurité et les contraintes environnementales.

## MOYENS

Ceci ne peut se faire que si l'on dispose d'un matériel de **TYPE INDUSTRIEL** qui permet donc d'utiliser les techniques spécifiques différentes de celles d'un laboratoire de chimie (transferts des fluides par pompe ou par vide, chauffage à la vapeur, agitation, régulation, etc...).

Il est donc important de compléter les installations en verre (utilisé pour son aspect didactique) par des installations en acier (inox par exemple) ou tout autre matériau utilisé dans l'industrie, pour apprendre à cerner les phénomènes non visibles, grâce aux mesures effectuées. Il est souhaitable que les installations comportent des régulations en laissant une certaine autonomie au conducteur de l'appareil.

Il faut également prohiber au maximum les chargements de produits par seau, béciers ou autres récipients pour des quantités importantes.

## MATÉRIEL

Pour pouvoir couvrir les aspects les plus importants de cet enseignement, il faudra disposer **OBLIGATOIREMENT** au moins des huit postes suivants.

- Un appareillage polyvalent comportant notamment un réacteur de 10 litres au moins, avec chargement par vide ou par pression, et systèmes de chauffage et refroidissement industriel.
- Une installation de rectification en discontinu.
- Une installation de rectification en continu.
- Un banc de dynamique des fluides permettant d'étudier une pompe, des pertes de charge, des mesures de débits.
- Un banc d'étude d'un ou plusieurs échangeurs de chaleur permettant d'établir des bilans énergétiques.
- Une extraction par solvant en continu : soit extraction liquide-liquide, soit liquide-gaz (l'existence des deux étant cependant souhaitable).
- Une installation comportant un évaporateur.
- Une installation comportant un cristalliseur.

Ces installations seront complétées par d'autres. dans le cadre du programme de génie chimique.

- Traitement de l'eau (résines, membranes).
- Filtration.
- Séchage.
- Fluidisation.
- Extraction solide-liquide.
- Ébulliométrie (pour déterminer les courbes d'équilibre liquide-vapeur).

## OBJECTIFS GÉNÉRAUX DES TRAVAUX PRATIQUES DE GÉNIE CHIMIQUE

### 1) - Connaissances

- Identifier à l'aide de schémas et de l'installation elle-même, les différents éléments et leurs liaisons.
- Connaître le principe de fonctionnement et les caractéristiques importantes des appareils utilisés.
- Comprendre le procédé grâce à un mode opératoire.
- Intégrer l'analyse des dysfonctionnements et de leurs conséquences prévisibles.
- Savoir mettre en marche, faire fonctionner et arrêter une installation en suivant les règles de sécurité.
- Effectuer les mesures permettant de suivre le fonctionnement en prenant conscience de la précision et des limites de ces mesures.
- Réaliser les analyses de suivi du procédé.
- Effectuer les calculs demandés en relation avec les cours théoriques.

## 2) - Communication.

- Savoir tenir un tableau de marche.
- Savoir travailler en équipe (passages de consignes, connaissance du travail effectué par les autres membres de l'équipe).
- Savoir rédiger un compte rendu comportant les feuilles de marche, les résultats des analyses, les calculs demandés, les commentaires et conclusions ainsi que les risques principaux et les consignes de sécurité générales ou particulières.
- Savoir expliquer oralement, en cours d'opération, ce qui a été fait, ce qui se fait, ce qui reste à faire.

## ÉVALUATION

Les installations étant différentes d'un centre à l'autre, pour l'examen il est **obligatoire, sauf cas exceptionnel validé par l'inspection générale,** que les étudiants ne passent leur épreuve de TP que dans l'atelier où ils ont suivi leur scolarité. On ne peut demander en effet à un candidat de découvrir une installation correspondant à une opération donnée, le jour même de l'examen (chacune a ses particularités propres, même si elles se ressemblent globalement).

De façon à harmoniser et homogénéiser les notations, il est souhaitable de ne pas se limiter à noter les résultats obtenus (la difficulté n'étant pas la même pour une fabrication que pour une manipulation à caractère répétitif), mais de tenir compte également de :

- \* la façon de travailler : propreté, sécurité individuelle et collective, participation au travail d'équipe, organisation ;
- \* le dynamisme, l'esprit d'initiative, l'autonomie ;
- \* la façon de manipuler, la qualité des mesures ou des résultats obtenus ;
- \* la participation au compte-rendu et au tableau de marche.

# GÉNIE CHIMIQUE : LA SÉCURITÉ.

L'enseignement du génie chimique est particulièrement propice à la sensibilisation aux problèmes de sécurité, l'apprentissage des règles élémentaires, la mise en pratique de consignes générales ou particulières.

En effet, le professeur enseignant cette discipline (que ce soit en classes de 1<sup>ère</sup>, terminale STL-CLPI ou BTS), est amené en général, à dispenser à la fois les cours et travaux dirigés théoriques, le schéma d'installation (lecture et conception) et les travaux pratiques en atelier type demi-grand ou pilote.

Cet atelier doit comporter normalement des installations qui devraient donner un aperçu de la réalité industrielle (nature du matériel et des matériaux, quantités ou débits, fluides de service, techniques utilisées notamment pour le transfert des fluides, travail en équipe sur procédés continus ou discontinus, présence d'automatismes).

Les trois aspects de cet enseignement peuvent permettre des approches différentes des problèmes de sécurité, du point de vue de la sécurité de l'opérateur devant son poste, que de la protection de l'environnement et de la protection des appareils

## Les COURS, les TD et la SÉCURITÉ.

On ne peut guère qu'y donner des règles générales quitte à renvoyer à des exemples pratiques qui seront vus en TP.

Par exemple.

- “Traduction” en termes de risques et donc de sécurité, de certaines propriétés physiques des corps : volatilité, tension de vapeur, chaleur de vaporisation, limites d'explosivité, solubilité dans l'eau, etc...
- Risques chimiques dus à la toxicité, à la réactivité de certains corps avec les fluides courants tels que l'eau ou l'air ou avec d'autres réactifs particuliers (réactions particulièrement rapides et exothermiques).  
Mise en évidence des problèmes d'inertage ou de protection de l'environnement (fuites, traitement des effluents).
- Risques au point de vue thermique : exothermicité, emballement (importance du système de refroidissement et de sa fiabilité).
- Risques à caractères généraux :
  - protection contre le feu (matériel antidéflagrant dit ADF, ventilations normales et de secours, protection individuelle, rôle de l'électricité statique dans le transfert des fluides inflammables et surtout des poudres combustibles divisées);
  - mises à la terre, protection des machines tournantes, équilibrages des machines tournant à grandes vitesses.

## **Le SCHÉMA et la SÉCURITÉ.**

Le schéma permet l'étude d'un procédé d'après un descriptif. Un bon schéma est celui qui décrit une installation sensée fonctionner correctement.

Il permet d'une part de se pencher sur des problèmes plus précis de sécurité au niveau du procédé (choix du réacteur, choix de la méthode de séparation, problèmes de dilution, d'exothermicité, d'emballement, de création de produits parasites nocifs ou gênants).

D'autre part, lors de la schématisation de l'installation, vont intervenir certains problèmes liés à la pratique (relations entre les différents appareils, robinetterie, boucles de régulations, respirations, traitements des effluents).

## **Les TRAVAUX PRATIQUES et la SÉCURITÉ.**

Les installations sont souvent modulaires et n'ont pas la complexité d'installations de production réelles, cependant ceci a l'avantage, par l'intermédiaire d'une progression pédagogique faisant d'abord intervenir des manipulations à caractère répétitif (comportant souvent beaucoup de mesures), de faire apparaître des problèmes de plus en plus complexes y compris au niveau de la sécurité.

C'est à cette occasion que les étudiants vont être confrontés à la réalité (par l'intermédiaire d'un mode opératoire précis sur une installation réelle ou par l'intermédiaire des erreurs qu'ils pourraient commettre !). Ils auront à suivre des consignes au point de vue de la protection individuelle (la présence de fiches toxicologiques, par exemple, disponibles dans l'atelier leur permettra de connaître les risques présentés par les produits qu'ils auront à manipuler et il est indispensable que le compte rendu comporte au moins un résumé des caractéristiques importantes de ces produits).

Ils auront des consignes à suivre lors des transferts des fluides ou des solides, des problèmes de chauffage ou refroidissement, des vérifications de l'appareillage (mise en respiration ou sous une pression donnée par exemple).

Ils auront à travailler en équipe ce qui doit se traduire par l'apprentissage du travail en équipe, de la tenue d'un tableau de marche, du passage de consignes, du respect de l'environnement de travail et du personnel (soin et propreté, organisation du poste de travail).

Un travail au laboratoire d'analyse et de contrôle permet une autre approche notamment par l'intermédiaire des quantités de produits mis en œuvre.

# GÉNIE CHIMIQUE : PLAN GÉNÉRAL.

- 1 - SCHÉMA DE PROCÉDÉ ET RÉGULATION
- 2 - MÉTHODE DES BILANS - RÉACTEURS
- 3 - CIRCULATION DES FLUIDES
- 4 - TRANSFERT DE CHALEUR - PRODUCTION DE CHALEUR ET DE FROID
- 5 - ÉVAPORATION - CRISTALLISATION - SÉCHAGE
- 6 - DISTILLATION
- 7 - EXTRACTION :
  - EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE
  - EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE
  - ABSORPTION-DESORPTION
- 8 - SÉDIMENTATION - FILTRATION
- 9 - TECHNIQUES ET SÉPARATIONS DIVERSES

## 1<sup>ère</sup> PARTIE : SCHÉMA DE PROCÉDÉ ET RÉGULATION.

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p><b>1 - 1 - APPROCHE DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS, ET DU GÉNIE DES PROCÉDÉS.</b></p>		
<p>Définitions du génie des procédés et du génie chimique. Opérations continues et discontinues. Notions d'opérations unitaires.</p> <p>Schéma de principe et plan de circulation des fluides. Schéma de procédé.</p>		<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Réaliser, à partir d'une description écrite ( et éventuellement d'un schéma de principe), le schéma de procédé comportant :               <ul style="list-style-type: none"> <li>– les tuyauteries et ses accessoires ;</li> <li>– les appareils de déplacement des fluides les pompes, compresseurs etc...);</li> <li>– les appareillages principaux en coupe simplifiée ;</li> <li>– les appareils de mesure, contrôle et régulation ;</li> <li>– les organes de sécurité.</li> </ul> </li> <li>◆ Analyser la sécurité du procédé :               <ul style="list-style-type: none"> <li>– savoir lire et utiliser un schéma de fabrication d'une installation réelle et prévoir les conséquences de certains dysfonctionnements ;</li> <li>– savoir lire, interpréter et utiliser un schéma de fabrication en terme de production et de sécurité.</li> </ul> </li> </ul>

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p><b>1 - 2 - CONTRÔLES ET RÉGULATION.</b></p> <p><b>RÔLE</b> des différents éléments d'une boucle de régulation</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- capteurs :</li>   <li>- transmetteurs ;</li> <li>- actionneur.</li> </ul> <p>On introduira la notion de sécurité positive (position normalement ouverte ou normalement fermée d'une vanne de régulation) ;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- signaux standards (analogique, pression-intensité et numérique).</li> </ul> <p><b>PRINCIPE DES RÉGULATIONS</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Tout ou rien.</li> <li>- Proportionnelle.</li> <li>- Proportionnelle intégrale.</li> <li>- Proportionnelle intégrale dérivée.</li> <li>- Régulation de rapport.</li>   <li>- Régulation en cascade.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- En utilisation de boucles de régulation sur installations de fabrication ou de séparation.</li> <li>- Banc d'étude des boucles de régulation.</li> </ul>	<p>L'objectif est triple :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ justifier la nécessité (ou non) de placer une régulation en un point d'une installation.</li> <li>◆ connaître le vocabulaire de base d'une boucle de régulation, de façon à permettre le dialogue avec le personnel d'instrumentation ; <ul style="list-style-type: none"> <li>- grandeur réglée,</li> <li>- grandeur réglante,</li> <li>- grandeur perturbatrice.</li> </ul> </li> <li>◆ indiquer les limites et les dysfonctionnements possibles (influence du temps mort, de l'inertie du système...).</li> </ul> <p>Aucun calcul ne peut être demandé à l'examen.</p> <p>La régulation de rapport ou en cascade sera traitée uniquement à l'occasion de schéma ou de TP.</p>

## 2<sup>ème</sup> PARTIE : MÉTHODE DES BILANS - RÉACTEURS.

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p><b>2 - 1 - DIVERSES EXPRESSIONS DE LA COMPOSITION D'UN MÉLANGE.</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Définition des titres massique, molaire et volumique.</li> <li>- Conversion mutuelle des concentrations (mol/L ou g/L) en titres.</li> <li>- Définition du rapport massique, du rapport molaire.</li> </ul>		
<p><b>2 - 2 - BILAN MATIÈRE - RÉACTIONS CHIMIQUES.</b></p>		
<p><b>Représenter une vue synoptique du problème (schéma de principe)</b></p> <p>2-2-1 - Cas des opérations unitaires.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Bilan global - bilan partiel en chacun des constituants.</li> <li>- Calculs des quantités de matière à l'entrée et à la sortie d'une opération unitaire : <ul style="list-style-type: none"> <li>- opérations discontinues,</li> <li>- opérations continues.</li> </ul> </li> </ul>	<p>Ces notions peuvent être exploitées à l'occasion des TP de fabrication ou de séparation.</p>	<p>Après une initiation élémentaire à la méthode des bilans, cet enseignement donnera lieu à des applications au cours des deux années dans le cadre des TD et des TP de génie chimique.</p> <p>On utilisera des notations "parlantes" ; usuelles (R comme reflux, L comme liquide, C comme cristaux etc...) plutôt que des notations générales ( ex : <math>F_i</math>, <math>x_i</math>, ...), car on traite souvent de mélanges binaires. Les notations générales pourront être vues en conclusions (méthodologie générale).</p> <p><b>LA PRATIQUE DE L'ÉQUILIBRAGE DES RÉACTIONS CHIMIQUES EST SUPPOSÉE ACQUISE.</b></p>

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p>2-2-2 - Cas des réacteurs.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Étude de réactions chimiques, discontinues ou continues en régime permanent.</li> <li>- Calcul des quantités de réactifs à introduire et des produits formés.</li>   <li>- Bilan matière - calculs avec recyclage et purge ;</li> <li>* définition du TAUX DE CONVERSION <math>\tau</math> d'un réactif.</li>   <li>- Étude de synthèse avec formation de sous produit ;</li> <li>* définition de la SÉLECTIVITÉ <math>\sigma</math> d'une réaction.</li>   <li>- Etude d'un procédé de fabrication avec recyclage des réactifs n'ayant pas réagi ;</li> <li>* calcul du RENDEMENT <math>\eta</math> ;</li> <li>• au niveau du réacteur,</li> <li>• sur l'ensemble du procédé de fabrication.</li>   <li>- Notion de temps de passage des produits dans le réacteur.</li> </ul>		<p>Réactions simples ou deux réactions consécutives ou concurrentes.</p> <p>La présentation des différents types de réacteurs sera faite à l'occasion des schémas de procédés et des études particulières de bilans lors de réactions chimiques, (choisir des exemples diversifiés de réacteurs en phase liquide, en phase gaz, avec catalyseur .... ).</p> <p>Les risques des différents types de réacteurs seront précisés (chargement, étanchéité, agitation).</p> $\tau = \frac{\text{nombre de moles transformées du réactif}}{\text{nombre de moles de réactif introduit}}$ $\sigma = \frac{\text{nombre de moles transformées en produit principal}}{\text{nombre de moles transformées total}}$ $\eta = \frac{\text{nombre de moles transformées en produit principal}}{\text{nombre de moles transformées du réactif introduit}}$ <p>L'étude des réacteurs exclut tous calculs fondés sur la cinétique de la réaction ainsi que sur le dimensionnement des appareils.</p>

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p><b>2 - 3 - BILAN ÉNERGÉTIQUE</b></p> <p>2-3-1 - Cas des opérations unitaires. Calcul des quantités d'énergie à fournir ou à éliminer pour les opérations discontinues ; calculs des flux énergétiques pour les procédés continus.</p> <p>2-3-2 - Cas des réacteurs. Calcul de l'énergie (ou du flux énergétique) à fournir ou à éliminer pour maintenir un réacteur à température constante dans le cas d'une réaction endothermique ou exothermique dont la variation d'enthalpie est fournie.</p>		<p>Lors de l'établissement des bilans énergétiques, on utilisera la capacité thermique massique ou molaire moyenne, dans l'intervalle de température considéré. Les chaleurs latentes de changement d'état seront fournies, ainsi qu'éventuellement les enthalpies (molaires, massiques ).</p> <p>On analysera l'influence de ces différents paramètres sur la sécurité du procédé (emballement, maintien d'une température optimale, ...).</p>

### 3<sup>ème</sup> PARTIE : CIRCULATION DES FLUIDES.

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p><b>3 - 1 - GÉNÉRALITÉS.</b></p> <p>3-1-1 - Notions de pression (absolue, effective, dépression) - unités.</p> <p>3-1-2 - Statique des fluides et applications (mesures de pressions - décantation continue dans un décanteur florentin - colonne barométrique).</p> <p>3-1-3 - Poussée d'Archimède et applications (niveau à flotteur - densimètres).</p> <p>3-1-4 - Notions de débits (volumique, massique, molaire) - unités pratiques.</p>	<p>L'utilisation des appareils de mesures de pression et de densité ne fera pas systématiquement l'objet d'une séance de manipulations mais pourra être utilement «dispersée» dans d'autres manipulations.</p>	<p>Tant sur le plan théorique que sur le plan pratique ces notions générales sont a priori :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- presque totalement inconnues des élèves titulaires du Bac S,</li> <li>- théoriquement bien connues de ceux qui sont originaires de la section STL - option CLPI.</li> </ul> <p>Cette partie du programme devra donc être essentiellement traitée en séances de travaux dirigés.</p>

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<b>3 - 2 - DYNAMIQUE DES FLUIDES PARFAITS INCOMPRESSIBLES.</b>		
<p>3-2-1 - Théorème de Bernoulli.</p> <p>3-2-2 - Application à la mesure des débits à l'aide de débitmètres déprimogènes.</p> <p>3-2-3 - Notions de mise en circulation de liquides dans des installations ne comportant pas de pompe :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- écoulement par gravité,</li> <li>- déplacement par pression d'air ou de gaz inerte,</li> <li>- chargement par action du vide.</li> </ul>	<p>L'étude expérimentale du fonctionnement des débitmètres peut-être faite à l'occasion de travaux pratiques si l'établissement est équipé de l'installation adaptée.</p> <p>L'étude de ces méthodes de mise en circulation ne fera pas l'objet d'une manipulation exclusivement consacrée à ce sujet, mais elles seront largement intégrées aux travaux pratiques de fabrications et de séparations au cours desquelles le transvasement manuel par seau et entonnoir devrait être exclu.</p>	<p>On insistera sur les risques liés :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- au stockage (fuites, surpressions, ...)</li> <li>- à la circulation des fluides, fuites, projections, électricité statique ( polarité des fluides, mise à la terre ).</li> </ul>
<b>3 - 3 - DYNAMIQUE DES FLUIDES RÉELS.</b>		
<p>3-3-1 - Notion de viscosité. Fluides newtoniens. Rhéologie.</p> <p>3-3-2 - Régimes d'écoulement : nombre de Reynolds.</p> <p>3-3-3 - Ecoulement d'un fluide réel incompressible :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- notions de pertes de charge,</li> <li>- pertes de charge régulières,</li> <li>- rugosité,</li> <li>- coefficients de frottement (utilisation du diagramme de Moody),</li> <li>- pertes de charges singulières - accessoires de canalisation,</li> <li>- coefficients de pertes de charge et longueurs droites équivalentes,</li> <li>- lectures d'abaques.</li> </ul> <p>3-3-4 - Théorème de Bernoulli appliqué à un fluide réel.</p>	<p>L'étude expérimentale des pertes de charge par frottement et par traversée «d'accidents» est indispensable.</p> <p>Application à l'agitation.</p>	<p>Tenir compte de ce que savent déjà les titulaires du Bac STL - option CLPI.</p>

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<b>3 - 4 - PERTES DE CHARGES AU COURS DE LA TRAVERSÉE D'UN SOLIDE POREUX.</b>		
Applications à la fluidisation, aux colonnes à garnissage, à la filtration.	Ces phénomènes peuvent être étudiés à l'occasion de travaux pratiques .	Tous les établissements n'étant pas équipés pour réaliser ces manipulations, cette rubrique ne saurait donner lieu à un exercice au cours de l'épreuve écrite.
<b>3 - 5 - MISE EN MOUVEMENT DES LIQUIDES A L'AIDE DE POMPES.</b>		
<p>3-5-1 - Application du théorème de Bernoulli :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- hauteur à fournir dans le circuit ;</li> <li>- courbe de réseau ;</li> <li>- calcul de la puissance à fournir au fluide.</li> </ul> <p>3-5-2 - Calcul de la pression à l'aspiration de la pompe. Problèmes de cavitation. NPSH disponible.</p> <p>3-5-3 - Appareillage :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- pompes volumétriques,</li> <li>- pompes alternatives,</li> <li>- pompes rotatives,</li> <li>- pompes doseuses,</li> <li>- pompes centrifugeuses,</li> <li>- accessoires (garnitures d'étanchéité - soupape de sécurité - pots anti-bélier).</li> </ul>		<p>On étudiera le fonctionnement d'un modèle de chaque type de pompe ; on analysera les problèmes d'utilisation posés et on en déduira les solutions apportées, les limites et le domaine d'utilisation de chaque modèle.</p> <p>Sécurité liée aux machines tournantes.</p>

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p>3-5-4 - Caractéristiques d'une pompe :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- courbes caractéristiques : hauteur manométrique - puissance - rendement - NPSH requis ;</li> <li>- loi de similitude - influence de la vitesse de rotation.</li> </ul> <p>3-5-5 - Calcul du point de fonctionnement.</p>	<p>Cette rubrique fera l'objet d'au moins une séance de travaux pratiques</p>	<p>Cette rubrique a déjà été étudiée par les élèves titulaires du Bac STL - option CLPI.</p> <p>L'établissement d'une courbe de réseau ne pourra pas être demandé à l'examen.</p> <p>Détermination graphique.</p>
<b>3-6 - CIRCULATION DES FLUIDES COMPRESSIBLES.</b>		
<p>3-6-1 - Production du vide industriel :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- éjecteurs à vapeur - montage en série,</li> <li>- étude du fonctionnement de pompes à vide industrielles,</li> <li>- circuit de vide - réglage et régulation du vide.</li> </ul> <p>3-6-2 - Compression et mise en circulation des gaz :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- définition du taux de compression,</li> <li>- mise en évidence de la nécessité d'un refroidissement,</li> <li>- principe de fonctionnement et domaine d'utilisation des compresseurs, soufflantes et ventilateurs.</li> </ul>	<p>Utilisation du vide au cours de chargements de réactifs, filtrations et distillations.</p> <p>On n'étudiera qu'un seul exemple de chaque type d'appareil tant pour la production du vide que pour la compression et la mise en circulation des gaz.</p>	<p>A l'examen on n'exigera aucun calcul sur la dynamique des fluides compressibles.</p> <p>Problèmes liés à la pression.</p>

## 4<sup>ème</sup> PARTIE : PRODUCTION ET TRANSFERT DE LA CHALEUR.

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p><b>4 - 1 - PRODUCTION DE LA CHALEUR.</b></p> <p>4-1-1 - Les combustibles : définition des pouvoirs calorifiques, fumigènes, comburivores.</p> <p>4-1-2 - Les chaudières : à tubes de fumée, à tubes d'eau, électriques.</p> <p>4-1-3 - Sécurité des appareils sous pression, réglementation.</p>		<p>Le calcul du pouvoir calorifique d'un combustible ne saurait être demandé à l'examen.</p>
<p><b>4 - 2 - FLUIDES CALOPORTEURS.</b></p> <p>4-2-1 - Vapeur d'eau et circuits de chauffage à la vapeur - rôle du purgeur.</p> <p>4-2-2 - Fluides thermiques et circuits permettant leur utilisation.</p> <p>4-2-3 - Risques liés aux défaillances de circuits de chauffage et de refroidissement.</p>	<p>Utilisation du chauffage à la vapeur ou par thermofluide au cours des travaux pratiques de fabrications et distillations</p>	<p>A l'occasion de l'étude des chaudières on pourra utiliser les diagrammes enthalpie - température.</p>
<p><b>4 - 3 - MODES DE TRANSFERT DE LA CHALEUR.</b></p> <p>4-3-1 - Conduction - loi de Fourier.</p> <p>4-3-2 - Conduction :  <ul style="list-style-type: none"> <li>- loi de Newton,</li> <li>- exploitation des relations permettant de calculer les coefficients de transfert par convection en fonction des nombres de Reynolds, Nusselt et Prandtl.</li> </ul> </p> <p>4-3-3 - Notion sommaire sur le rayonnement - loi de Stefan.</p>		<p>Elle sera donnée sous sa forme différentielle originale mais ne sera utilisée que sous forme intégrée en régime permanent, pour des surfaces planes et cylindriques.</p> <p>Les lois relatives au rayonnement ne saurait faire l'objet de questions à l'examen.</p>

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p><b>4-4 - APPLICATIONS.</b></p> <p>4-4-1 - Association de conductions et convections (cas de surfaces planes et cylindriques).</p> <p>4-4-2 - Cas du coefficient global d'échange - résistance thermique.</p> <p>4-4-3 - Modes d'échange :  - contre-courant,  - courants parallèles.</p> <p>4-4-4 - Calculs simples sur les échangeurs.</p> <p>4-4-5 - Calorifugeage.</p>	<p>Une manipulation ou moins sera consacrée à l'étude expérimentale des transferts de chaleur.</p>	<p>Calculs simples ne nécessitant pas de calculs mathématiques itératifs. Calculs faisant intervenir ces coefficients globaux rapportés à des surfaces différentes (cf calorifugeage).</p>
<p><b>4 - 5 - APPAREILLAGE ET CONDITIONS D'UTILISATION.</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Faisceaux tubulaires de différents types.</li> <li>- Double enveloppe.</li> <li>- Serpentin.</li> <li>- Echangeurs à plaques.</li> </ul>		<p>Pour chaque appareil on donnera les conditions d'utilisation, et le détail de ces appareils pourra être vu en schéma.</p>
<p><b>4 - 6 - PRODUCTION ET UTILISATION DU FROID.</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Fluides frigorigènes.</li> <li>- Appareils à compression, appareils à absorption.</li> <li>- Production de glace et d'air liquide.</li> </ul>	<p>Si l'établissement dispose de l'installation, l'étude expérimentale d'un groupe frigorifique sera effectuée.</p>	<p>Aucun calcul ne sera exigé à l'épreuve écrite de l'examen au sujet de cette rubrique.</p>

**5<sup>ème</sup> PARTIE :**  
**ÉVAPORATION - CRISTALLISATION - SÉCHAGE.**

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p><b>5 - 1 - ÉVAPORATION.</b></p> <p>5-1-1 - Principe.</p> <p>– Méthodes d'évaporation :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• à simple effet ;</li> <li>• sous pression ordinaire et sous vide ;</li> <li>• évaporation à sec ;</li> <li>• atomisation.</li> </ul> <p>– Domaines d'utilisation :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• mélanges de deux liquides à forte différence de volatilité (cf distillation) ;</li> <li>• concentration de solutions d'un solide dissous dans un solvant.</li> </ul> <p>5-1-2 - Calculs.</p> <p>– Bilans matière : titres massiques (on pourra également utiliser les rapports massiques).</p> <p>– Bilans thermiques : utilisation des lois de la calorimétrie et association avec les problèmes de transmission de chaleur - bilans enthalpiques.</p> <p>5-1-3 - Récupération d'énergie.</p> <p>– Recompression mécanique des vapeurs.</p> <p>– Multiples effets.</p> <p>5-1-4 - Appareillage.</p> <p>– Evaporateurs à faisceaux de tubes.</p> <p>– Evaporateurs à couche mince .</p>	<p>Soit en continu, soit plus couramment en discontinu dans des réacteurs polyvalents.</p>	<p>Les enthalpies massiques seront fournies.</p> <p>A traiter en schéma. Pas de calculs à l'examen pour la partie 5-1-3.</p> <p>Un appareil de chaque type.</p>

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p><b>5 - 2 - CRISTALLISATION</b></p> <p>5-2-1 - Solubilité d'un solide dans un solvant.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Expression en titres massiques et rapports massiques.</li> <li>- Courbes de solubilité en fonction de la température.</li> <li>- Application aux corps donnant des hydrates .</li> </ul> <p>5-2-2 - Méthodes de cristallisation.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Sursaturation, germination, grossissement des cristaux.</li> <li>- Cristallisations par refroidissement, par évaporation, par évaporation adiabatique sous vide.</li> <li>- Paramètres influant sur la solubilité : pH, addition d'un tiers-corps, impuretés.</li> </ul> <p>5-2-3 - Calculs.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Bilans matière : <ul style="list-style-type: none"> <li>• cas des sels anhydres ;</li> <li>• cas des sels donnant des hydrates.</li> </ul> </li> <li>- Bilans thermiques : pertes thermiques ; chaleurs de cristallisation ; bilans enthalpiques.</li> </ul> <p>5-2-4 - Appareillage.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Appareils discontinus.</li> <li>- Appareils continus fonctionnant par évaporation sous vide ou non (adiabatement ou non) et par refroidissement.</li> <li>- Ecailleuses pour produits fondus.</li> </ul>	<p>Cette opération peut être étudiée sur un appareillage spécifique, ou en discontinu sur appareil polyvalent (fabrications diverses).</p>	<p>On fera la relation avec la courbe de solubilité.</p> <p>Utilisation des titres et des rapports massiques.</p> <p>Utilisation des titres massiques (méthode générale). On précisera si la cristallisation est endothermique ou exothermique.</p> <p>Réacteur classique agité muni d'un refroidissement pour le discontinu, type " Oslo " pour les appareils continus.</p>

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p><b>5 - 3 - SÉCHAGE.</b></p> <p>5-3-1 - Principe - but - définitions.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Humidité des solides : humidité liée et non liée - hydratation - pression d'équilibre - différence entre séchage et déshydratation.</li> <li>- Humidité des gaz : pressions partielles - tensions de vapeur - pression de saturation - degré hygrométrique (humidité relative) - taux de saturation - températures sèche et humide - enthalpies - volume humide.</li> </ul> <p>5-3-2 - Méthodes de séchage.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Par conduction - utilisation du vide.</li> <li>- Par convection - utilisation de l'air ou d'un gaz inerte.</li> </ul> <p>5-3-3 - Calculs.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Bilans matière en régime permanent : avec ou sans recyclage de gaz.</li> <li>- Bilans thermiques et enthalpiques : en régime permanent.</li> </ul> <p>5-3-4 - Appareillage.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Discontinu et continu.</li> <li>- Par conduction et par convection.</li> <li>- Par atomisation.</li> </ul>	<p>En fonction de l'équipement local.</p> <p>On insistera sur les risques reliés aux séchages des solides pulvérulents : émissions de poussières et explosions.</p>	<p>Définitions et relations reliant ces différents paramètres Calculs par voie normale et par le diagramme de l'air humide comportant l'enthalpie, les humidités absolue et relative, la température sèche.</p> <p>Calculs par voie normale et par le diagramme de l'air humide.</p> <p>On décrira quelques modèles différents en fonction de l'équipement local .</p>

## 6<sup>ème</sup> PARTIE : DISTILLATION.

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p><b>6 - 1 - ÉTUDE DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR.</b></p> <p>6-1-1 - Cas de mélanges binaires idéaux.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Règle des phases.</li> <li>- Loi de Raoult - loi de Dalton .</li> <li>- Courbes isothermes.</li> <li>- Courbes isobares : courbes de rosée et d'ébullition et d'équilibre <math>y = f(x)</math>.</li> </ul> <p>- Définition de la volatilité (absolue et relative).</p> <p>- Équation de la courbe <math>y = f(x, \alpha)</math>, la volatilité relative étant supposée constante.</p> <p>6-1-2 - Cas de mélanges non idéaux.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Mélange zéotropique ; notion de coefficient d'activité.</li> <li>- Mélange homoazéotropique :               <ul style="list-style-type: none"> <li>• à température d'ébullition maximale,</li> <li>• à température d'ébullition minimale.</li> </ul> </li> <li>- Mélange hétéroazéotropique :               <ul style="list-style-type: none"> <li>• à immiscibilité totale,</li> <li>• à immiscibilité partielle.</li> </ul> </li> <li>- Etude des isothermes, des isobares et de <math>y = f(x)</math> dans tous les cas.</li> </ul>		<p>Bien que l'étude du corps pur soit supposée connue (tension de vapeur saturante - évolution de la température d'ébullition selon la pression), des rappels peuvent s'avérer nécessaires.</p> <p>Etablir un diagramme en fuseau théorique, à partir des tensions de vapeur saturante.</p> <p>Utiliser un diagramme isobare fourni pour déterminer le nombre de moles dans chaque phase.</p> <p>Calculer le nombre de moles dans chaque phase à l'équilibre, le diagramme isobare étant fourni.</p> <p>Utiliser un diagramme isobare pour déterminer le nombre de phases en présence.</p>

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p><b>6 - 2 - DIFFÉRENTS TYPES DE DISTILLATION.</b></p> <p>6-2-1 - Distillation simple.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Distillation instantanée (flash) : bilans matière et thermique.</li> <li>- Règle du levier ou des segments inverses.</li>   <li>- Etude de la distillation discontinue d'un mélange binaire idéal.</li> <li>- Evolution des titres et des températures.</li> <li>- Entraînement à la vapeur : <ul style="list-style-type: none"> <li>• masse de vapeur nécessaire à l'entraînement ;</li> <li>• bilan énergétique global.</li> </ul> </li> </ul> <p>6-2-2 - Rectification.</p> <p>6-2-2-1 - Principe - étude à reflux total.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Principe de fonctionnement d'un plateau théorique.</li> <li>- Détermination du nombre de plateaux théoriques nécessaires : <ul style="list-style-type: none"> <li>• par le calcul ( relation de Fenske ) ;</li> <li>• par la méthode graphique de Mac Cabe et Thiele ;</li> <li>• efficacité ;</li> <li>• hauteur équivalente à un plateau théorique.</li> </ul> </li> </ul>		<p>Calcul par la règle du levier (courbes de rosée et ébullition) et calcul par la droite d'état thermique sur la courbe d'équilibre.</p> <p>On se limitera aux cas où les constituants sont non miscibles.</p> <p>Le calcul par la relation de Fenske ne saurait être demandé à l'examen.</p> <p>Application au calcul du nombre de plateaux réels ou de la hauteur de garnissage.</p>

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p>6-2-2-2 - Rectification discontinue.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Définition du taux de reflux.</li> <li>- Bilan matière sur une opération de rectification discontinue.</li> <li>- Rendement de la rectification.</li> <li>- Bilan matière sur les plateaux : équation de la droite opératoire initiale.</li> <li>- Calcul du taux de reflux minimum en début de rectification.</li> <li>- Différents types de rectification : <ul style="list-style-type: none"> <li>• à taux de reflux constant ;</li> <li>• à qualité de distillat constante.</li> </ul> </li> <li>- Evolution de la droite opératoire au cours de la rectification.</li> </ul> <p>6-2-2-3 - Rectification continue d'un mélange binaire idéal.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Principe - bilan matière sur la colonne - rendement de la rectification.</li> <li>- Equation des deux droites opératoires (d'enrichissement et d'épuisement).</li> <li>- Détermination graphique du nombre de plateaux théoriques nécessaires.</li> <li>- Détermination du taux de reflux minimum. <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bilans énergétiques : flux thermique à éliminer en tête de colonne.</li> <li>• Flux thermiques à apporter au bouilleur.</li> <li>• Bilans enthalpiques.</li> </ul> </li> </ul>		<p>Aucune intégration graphique ne peut être demandée.</p> <p>On se limitera au cas d'une alimentation à la température d'ébullition.</p> <p>On utilisera les valeurs moyennes des <math>C_p</math> pour chaque corps.</p>

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p>6-2-2-4 - Rectification de mélanges difficiles à séparer :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- cas de mélanges à plus de deux constituants,</li> <li>- cas de formation d'homoazéotrope ; <ul style="list-style-type: none"> <li>• addition d'un tiers corps : <ul style="list-style-type: none"> <li>* rectification azéotropique,</li> <li>* rectification extractive ;</li> </ul> </li> <li>• changement de pression,</li> </ul> </li> <li>- cas de formation d'hétéroazéotrope à immiscibilité partielle,</li> <li>- couplage de deux colonnes.</li> </ul> <p><b>6 - 3 - APPAREILLAGE.</b></p> <p>6-3-1 - Bouilleurs. Rôle - différents types selon le type de rectification (discontinue ou continue).</p> <p>6-3-2 - Condenseurs. Rôle - différents types - condenseurs partiel, total.</p> <p>6-3-3 - Caractéristiques d'une colonne de rectification.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Rôle d'une colonne.</li> <li>- Efficacité - calcul du nombre réel de plateaux.</li> <li>- Rétention de liquide.</li> <li>- Souplesse d'utilisation.</li> <li>- Notion sur la dynamique d'une colonne : pertes de charges - vitesse optimale de la circulation de la vapeur - engorgement - diamètre de la colonne selon la production et le reflux.</li> </ul>	<p>Il est INDISPENSABLE de prévoir une distillation, un entraînement, une rectification discontinue ET une rectification continue.</p>	<p>Cette partie sera traitée essentiellement dans le cadre du schéma et des bilans-matière.</p>

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p>6-3-4 - Différents types de colonnes.</p> <p>6-3-4-1 - Colonnes à plateaux : description - avantages et inconvénients - efficacité.</p> <p>6-3-4-2 - Colonnes à garnissage : description - différents types de garnissage - avantages et inconvénients - hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT).</p> <p>6-3-5 - Appareillages annexes :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- échangeurs : <ul style="list-style-type: none"> <li>• préchauffeur sur l'alimentation,</li> <li>• réfrigérants sur le distillat et le résidu ;</li> </ul> </li> <li>- mise sous vide, sous pression atmosphérique ou sous <math>P &gt; P</math> ordinaire, de la colonne ;</li> <li>- régulations types sur une installation de rectification ;</li> <li>- analyse de sécurité sur chaque partie de l'appareillage.</li> </ul>		<p>Sortie par gravité du distillat avec l'équilibrage des pressions. Utilisation d'un bac tampon.</p>



COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p>7-2-3 - Appareillages.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Mélangeur-décanteur ; colonnes agitées, pulsées, à garnissage, à plateaux.</li> <li>- Analyse de sécurité : dysfonctionnement, engorgement, ...</li> </ul>		
<p><b>7 - 3 - L'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE.</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Méthodes d'extraction spécifiques : description de la percolation, la macération, l'infusion, la décoction, l'enfleurage.</li> <li>- Bilan matière.</li> <li>- Appareillage.</li> </ul>		<p>Pas de calculs à l'examen.</p>
<p><b>7 - 4 - L'EXTRACTION LIQUIDE-GAZ.</b>  <b>ABSORPTION ET DÉSORPTION</b></p> <p>7-4-1 - Notions théoriques sur l'équilibre liquide-gaz.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Loi de Henry, influence de P et de T, courbe de partage, isothermes.</li> </ul> <p>7-4-2 - Méthodes.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Absorption simple contact.</li> <li>- Absorption à contre-courant : bilan, droite opératoire et détermination du nombre d'étages théoriques par la méthode de Mac Cabe et Thiele dans le cas de solutions diluées (titres molaires) et dans le cas général (rapports molaires).</li> </ul> <p>7-4-3 - Appareillage : description, analyse de sécurité et applications ; applications à la protection de l'environnement.</p>	<p>Absorption ou (et) désorption.</p>	



## 9<sup>ème</sup> PARTIE : TECHNIQUES DIVERSES.

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p><b>9 - 1 - STOCKAGE ET TRANSPORT DES SOLIDES.</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Silos.</li> <li>- Trémies.</li> <li>- Transporteurs à vis et à bande.</li> <li>- Ecluse rotative.</li> <li>- Transport par fluide.</li> </ul>		A voir en schéma.
<p><b>9 - 2 - MISE EN CONTACT D'UN SOLIDE ET D'UN FLUIDE.</b></p> <p>9-2-1 - Définitions.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Granulométrie.</li> <li>- Porosité (fraction de vide).</li> <li>- Surface spécifique.</li> <li>- Dureté.</li> <li>- Friabilité.</li> <li>- Diagrammes de répartition.</li> </ul> <p>9-2-2 - Fluidisation.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Principe.</li> <li>- Applications aux réacteurs, fours et sécheurs.</li> </ul> <p>9-2-3 - Colonnes à garnissage.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Principe de fonctionnement.</li> <li>- Points de charge et d'engorgement.</li> <li>- Applications aux colonnes de lavage, de neutralisation et de rectification. Utilisation d'abaques pour les pertes de charge.</li> </ul>	<p>Sur pilotes d'étude de ces phénomènes.</p> <p>Sur pilotes d'étude de ces phénomènes ou sur pilotes d'absorption ou de rectification.</p> <p>En fonction des possibilités.</p>	<p>En travaux pratiques et en schéma.</p>
<p><b>9 - 3 - FRAGMENTATION DES SOLIDES.</b></p> <p>9-3-1 - Définitions.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Broyage</li> <li>- Concassage</li> <li>- Pulvérisation</li> <li>- Désintégration.</li> </ul>	<p>En fonction des possibilités.</p>	<p>Risques liés aux poussières.</p>

COURS	TRAVAUX PRATIQUES	COMMENTAIRES
<p>9-3-2 - Méthodes.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Compression.</li> <li>- Percussion.</li> <li>- Abrasion.</li> <li>- Cisaillement.</li> <li>- Arrachement.</li> </ul> <p>9-3-3 - Appareillage :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Broyeurs à marteau et à boulets.</li> </ul>		<p>Étude en schéma lié aux procédés de séparation</p>
<b>9 - 4 - SÉPARATION SOLIDE-GAZ : DÉPOUSSIÉRAGE.</b>		
<p>Par lavage - par cyclone - par filtration - par procédé électrostatique</p> <p><b>9 - 5 - ÉCHANGE D'IONS.</b></p> <p>Principe de fonctionnement des résines échangeuses d'ions. Application au traitement de l'eau.</p>	<p>En fonction des possibilités.</p>	<p>A l'occasion de ce chapitre, on donnera les bases de l'absorption et son application à la chromatographie.</p>
<b>9 - 6 - PROCÉDÉS A MEMBRANE.</b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Différents types de membranes.</li> <li>- Principe de la perméation.</li> <li>- Principe de l'ultrafiltration.</li> <li>- Principe de la filtration tangentielle.</li> <li>- Principe de la dialyse.</li> <li>- Principe de l'osmose inverse.</li> </ul>	<p>En fonction des possibilités.</p>	<p>Description et principe de fonctionnement. Forces motrices mises en jeu. Limites d'utilisation. Comparaison avec d'autres méthodes classiques de séparations. Les calculs ne concerneront que les bilans-matière. Applications à la protection de l'environnement.</p>
<b>9 - 7 - FORMULATION.</b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Définition.</li> <li>- Rôle des différents additifs (tensioactifs, charges etc...).</li> <li>- Phénomènes physiques mis en jeu.</li> </ul>		<p>Les différentes notions pourront être illustrées par un exemple, de façon à montrer les problèmes rencontrés en formulation.</p>