

Annexe VI

Biologie, chimie, physique et Sciences de la Terre

Programme de Physique

Deuxième année

En deuxième année, l'utilisation, pour des systèmes ouverts, des lois de la thermodynamique, des phénomènes de transport et de la mécanique des fluides en donne une vue unifiée, par la réalisation de bilans macroscopiques de masse, de quantité de mouvement, d'énergie, sur des systèmes bien choisis. Cette démarche a pour avantage de limiter l'emploi de techniques mathématiques complexes liées à une approche locale, et de favoriser l'analyse et la compréhension d'un phénomène physique pris dans sa globalité.

Pour mieux montrer la continuité des programmes, la numérotation des rubriques suit celle de la première année.

A - THERMODYNAMIQUE

V. Potentiels et fonctions thermodynamiques

1. Potentiels thermodynamiques : énergie libre et enthalpie libre

Systèmes fermés en régime transitoire ; évolution et équilibre d'un système dont la température est imposée.

- a. système à pression fixée : enthalpie libre
- b. système à volume fixé : énergie libre

2. Systèmes divariants : relations entre fonctions d'état

Les quatre expressions de l'identité thermodynamique pour un système fermé monophasé de composition fixée.

Relation de GIBBS HELMHOLTZ.

Enthalpie libre d'un gaz parfait.

3. Potentiels chimiques

a. Définitions du potentiel chimique pour un constituant d'un système homogène ouvert, et d'un système homogène fermé de composition non fixée (siège d'une ou de plusieurs réactions chimiques)

L'étude d'un système où interviendrait des variables intensives autres que la pression et la température est exclue.

Les autres potentiels (F^* et G^*) ne sont pas au programme.

On envisagera les quatre fonctions : $U(V, S)$, $H(P, S)$, $F(V, T)$ et $G(P, T)$ et on fera remarquer les couples de variables conjuguées.

On signalera que ces identités sont également valables pour les grandeurs massiques ou molaires, même lorsque le système est ouvert

On justifiera la 2ème loi de JOULE des gaz parfaits par application de la relation de GIBBS HELMHOLTZ, en partant de l'expression de l'enthalpie libre.

On définira d'abord le potentiel chimique en écrivant l'identité thermodynamique pour un système homogène ouvert à un seul constituant. Le potentiel chimique est la variable conjuguée de la quantité de matière.

On définira ensuite les potentiels chimiques d'un système à plusieurs constituants. On fera remarquer l'intérêt qu'il y a à définir les potentiels chimiques comme des dérivées partielles de l'enthalpie libre.

Sauf pour l'énoncé de ces définitions, on ne considérera, dans le cadre du cours de physique, que des systèmes de composition fixée.

Les expressions usuelles du potentiel chimique seront vues en chimie.

Biologie, chimie, physique et Sciences de la Terre

b. Application au changement d'état d'un corps pur

Condition d'équilibre, condition d'évolution.

Enthalpie de changement d'état ;

formule de CLAPEYRON : démonstration et applications.

VI. Bilans sur des systèmes ouverts

1. Présentation

Description d'un système ouvert.

Bilan de masse :

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_s$$

Premier principe :

- forme élémentaire (bilan d'énergie interne et cinétique),

- forme distinguant les puissances des forces de gravité et celles des forces pressantes sur les sections d'entrée et de sortie.

2. Régimes permanents

Spécificité du régime permanent,

bilan enthalpique.

Applications :

a. Cas de la détente dite de JOULE-THOMSON ou de JOULE-KELVIN,

b. Description des éléments d'une machine thermique à l'aide du concept de système ouvert.

VII. Théorie élémentaire des phénomènes de transport

1. Conduction électrique

Loi d'OHM locale. Notion de conductivité électrique.

2. Diffusion

1ère loi de FICK.

3. Conduction thermique

On évoquera le phénomène d'allotropie.

On ne considère que les systèmes ayant une section d'entrée et une section de sortie (en y négligeant les flux diffusifs) sur chacune desquelles les variables (pression, température, vitesse, fraction massique, altitude) sont uniformes.

On introduira les notions de flux de masse et de flux de volume (appelés également débit massique et débit volumique) sur les sections d'entrée et de sortie.

Il s'agit de sensibiliser les étudiants aux différentes formes d'énergie et d'échange.

Les seules applications exigibles concernent le régime permanent. Il s'agit donc ici seulement d'énoncer les lois sous des formulations englobant le cas d'un système fermé en régime transitoire (vu en première année) et le cas d'un système ouvert en régime permanent.

Pour la pesanteur on se limitera à un champ uniforme.

L'écriture du second principe pour un système ouvert est hors programme.

Le calcul de la variation de température ne pourra être demandé que si une fonction d'état ($H(T, P)$ ou $G(T, P)$) est donnée.

On insistera sur la compatibilité des résultats avec ceux donnés par la démarche faite en première année sur l'ensemble de la machine (système fermé).

On se limitera à des problèmes unidimensionnels, plan, cylindrique ou sphérique et en régime permanent (le potentiel ne dépendant alors que d'une seule variable).

On se limitera à des problèmes unidimensionnels, plan, cylindrique ou sphérique et en régime permanent (la concentration ne dépendant alors que d'une seule variable).

On exclura tout phénomène de couplage. L'autodiffusion et la diffusion mutuelle sont hors programme.

L'interprétation microscopique de ces phénomènes est hors programme.

Biologie, chimie, physique et Sciences de la Terre

Loi de FOURIER.

On utilisera la notion de résistance thermique (entrevue en première année).

On se limitera à des problèmes unidimensionnels, éventuellement à symétrie cylindrique ou sphérique et en régime permanent.

Aucune connaissance sur l'équation de la chaleur ainsi que sur ses méthodes de résolution n'est exigible. Il en va de même pour la seconde loi de FICK (de la diffusion) qui lui est mathématiquement identique.

B - ÉLECTROCINÉTIQUE ET ÉLECTRONIQUE

Le programme de deuxième année est orienté vers l'électronique et le traitement du signal.

Ce n'est qu'une initiation, mais il s'agit de fournir des bases conceptuelles indispensables pour la compréhension des pratiques expérimentales contemporaines.

N.B. La réponse d'un circuit R, L, C à un échelon de tension, ne figure pas dans le programme ci-dessous car il est conseillé de l'étudier en mécanique, en parallèle avec l'oscillateur amorti.

II. Linéarité et non linéarité

1. Compléments sur les circuits linéaires

Théorème de superposition.

Notion d'extinction d'un dipôle actif.

Le théorème de superposition ne doit pas être envisagé comme une technique permettant d'aborder des exercices difficiles ; il doit simplement permettre de rendre plus concrètes les notions de linéarité et de non linéarité.

On soulignera l'intérêt du théorème de superposition pour un signal somme de plusieurs signaux sinusoïdaux (de fréquences différentes).

2. Présentation d'un dipôle non linéaire

Diode idéale.

Les autres dipôles non linéaires (électrolyseur, diode ZENER, transistor, moteur...) sont hors programme.

En travaux pratiques, on pourra réaliser les montages redresseurs (mono et double alternance).

3. Circuits actifs utilisant l'amplificateur opérationnel idéal dans son domaine linéaire

Présentation de l'amplificateur opérationnel.

Toute utilisation du régime non linéaire est strictement hors programme mais des écarts à la linéarité ou (et) à l'idéalité pourront être visualisés en travaux pratiques.

La connaissance d'aucun schéma de montage n'est exigible des candidats.

Sur l'exemple d'un sommateur, d'un soustracteur, ou d'un autre montage qui s'y prête, on montrera l'intérêt du théorème de superposition.

Cette étude sera faite essentiellement en travaux pratiques.

Montages suiveur, amplificateur inverseur, amplificateur non inverseur.

Caractéristiques d'un opérateur quadripolaire linéaire : résistance d'entrée, résistance de sortie.

III. Filtres

1. Compléments sur les régimes sinusoïdaux

Notions élémentaires sur les réseaux en courant alternatif.

Explication à l'aide de la notation complexe des théorèmes classiques.

2. Filtres passifs

Biologie, chimie, physique et Sciences de la Terre

Notion de fonctions de transfert.

Application à des filtres simples utilisant uniquement des dipôles R et C : filtre passe-bas, filtre passe-haut, filtre passe-bande.

3. Filtres actifs

(utilisant l'amplificateur opérationnel idéal dans son domaine linéaire)

On se limitera aux opérateurs du type : tension \rightarrow tension.

Le tracé d'un diagramme de BODE à partir de la fonction de transfert et la notion de gain exprimé en décibels sont hors programme..

C - OPTIQUE

On montrera la généralité des phénomènes étudiés dans cette partie pour d'autres types d'ondes en soulignant le rôle de la longueur d'onde en tant que facteur d'échelle.

II. Optique ondulatoire

1. Sources de lumière

Lampes à incandescence.

Lampes spectrales (H, Na, Hg).

Une source de lumière cohérente : le laser.

On se contentera d'une brève présentation. Toute notion théorique sur le fonctionnement de ces sources est hors programme.

On rappellera, les notions de spectre continu et de spectre de raies, et son lien avec la quantification de l'énergie des atomes (loi de BALMER pour l'hydrogène).

On interprétera en terme de transition électronique quelques raies du spectre du sodium.

On utilisera les diverses grandeurs (longueur et nombre d'onde, fréquence, énergie) et unités (eV, kJ.mol⁻¹...)

2. Présentation des ondes lumineuses

Description de la lumière monochromatique par le modèle de l'onde plane progressive.

Périodicité spatiale et périodicité temporelle. Il s'agit ici simplement de rappeler des notions vues en terminale S.

Chemin optique. Interprétation ondulatoire des lois de l'optique géométrique. Objet et Image.

Le principe de FERMAT pourra être énoncé mais l'établissement des lois de l'optique géométrique à partir de ce principe est strictement hors programme.

On signalera qu'entre l'objet et l'image, le chemin optique est indépendant du rayon considéré.

Présentation expérimentale de la diffraction.

Toute étude théorique de la diffraction par une fente est hors programme.

Il est nécessaire de connaître l'ordre de grandeur de la dimension de la tache centrale.

3. Interférences non localisées en lumière monochromatique

Les interférences localisées sont strictement hors programme.

Le dispositif des trous d'YOUNG sera utilisé comme modèle pour l'étude théorique. La connaissance d'aucun autre dispositif n'est exigible.

Toute étude générale de la cohérence est hors programme.

4. Diffraction à l'infini par un réseau plan

Spectroscopie à réseau, notion de pouvoir de résolution.

L'étude théorique du pouvoir de résolution d'un spectroscopie à réseau est hors programme.

Biologie, chimie, physique et Sciences de la Terre

D - MÉCANIQUE

On insistera sur l'aspect physique de la mécanique des fluides en présentant aussi souvent que possible des cas concrets ou des expériences en limitant au maximum le formalisme mathématique. L'étude portera sur des écoulements isothermes de fluides incompressibles newtoniens (voire parfaits).

Seule la connaissance de l'opérateur gradient de fonction scalaire est exigible. Les autres opérateurs, les relations entre opérateurs, l'opérateur dérivée convective sont hors programme. L'équation d'EULER et celles de NAVIER STOKES, ne sont pas au programme.

Afin d'éviter de présenter la mécanique des fluides et la mécanique du point matériel comme deux disciplines disjointes, on esquissera, par l'analyse du système de deux points matériels, quelques éléments de la dynamique des systèmes matériels.

IV. Force et énergie ; champ et potentiel

1. Relation entre force et énergie potentielle

Définition du gradient et méthodes de calcul.

$$\vec{F} = - \text{grad } E_p$$

On privilégiera la définition intrinsèque :

$$df = \text{grad } f \cdot d\vec{OM}$$

Les étudiants devront savoir calculer un gradient en coordonnées cartésiennes. En coordonnées sphériques ou cylindriques, le calcul n'est exigible que dans le cas où f ne dépend que de la coordonnée radiale r .

On insistera sur la traduction pratique de cette relation : la force est dirigée des grandes énergies potentielles vers les faibles énergies potentielles. L'exemple du géoïde, vu en cours de sciences de la Terre, pourra servir à illustrer la relation géométrique entre une surface équipotentielle et le vecteur gradient.

2. Voisinage de l'équilibre

Systèmes dissipatifs. L'oscillateur amorti.

On insistera sur l'analogie avec les régimes transitoires d'un circuit R, L, C qui seront étudiés en travaux pratiques.

On présentera la notion de facteur de qualité, mais la mémorisation des expressions de cette grandeur n'est pas exigible.

3. Relation entre champ et potentiel

L'exemple des champs newtoniens.

Aucun résultat autre que les expressions du potentiel et du champ d'une charge (ou masse) ponctuelle n'ont à être connus.

V. Cinématique des fluides

Hypothèse de continuité en mécanique des fluides ; définition d'une particule de fluide.

Description d'un fluide en mouvement et du champ des vitesses.

L'accélération de la particule de fluide est hors programme.

Les écoulements à potentiel des vitesses sont hors programme.

Définition d'un écoulement permanent, transitoire, unidirectionnel, unidimensionnel.

Lignes et tubes de courant.

Les bilans de masse seront étudiés en thermodynamique des systèmes ouverts.

Bilan de masse : flux de masse (et flux de volume).

L'équation locale de conservation de la masse n'est pas au programme.

Biologie, chimie, physique et Sciences de la Terre

VI. Dynamique des fluides

I. Quantité de mouvement

Conservation de la quantité de mouvement d'un système isolé.

Bilan de quantité de mouvement, théorème d'EULER

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \dot{m}_e \vec{v}_e - \dot{m}_s \vec{v}_s + \vec{F}_{\text{extérieure}}$$

2. Énergie mécanique

Bilan d'énergie mécanique, pour un fluide incompressible en régime permanent, sur un système à frontière fixe.

Relation de BERNOULLI

Charge en un point. Charge moyenne sur une section.

Applications :

- le tube de VENTURI et la mesure des débits,
- le tube de PITOT et la mesure des vitesses en un point d'un liquide,
- circulation d'un liquide dans une canalisation sous l'effet de la gravité et/ou d'une pompe.

On montrera dans le cas simple de deux points matériels en interaction, qu'il y a conservation de la quantité de mouvement totale. On admettra la généralisation à tout système isolé.

On remarquera que l'interaction donne lieu à un échange de quantité de mouvement dont la force est le flux (débit).

Tout étude exhaustive des chocs est exclue et, en particulier, l'étude des chocs dans le référentiel barycentrique est strictement hors programme.

La démonstration générale du théorème d'EULER est hors programme ; on s'appuiera seulement sur des exemples.

On partira de l'expression de la 2ème loi de NEWTON relative au système fermé, en ajoutant les flux de quantité de mouvement sur les sections d'entrée et de sortie. Un flux de quantité de mouvement est le produit du flux de masse par le vecteur vitesse (quantité de mouvement massique).

L'étude a pour but l'acquisition d'un savoir-faire en accord avec l'esprit général du programme de seconde année concernant l'approche des systèmes ouverts.

L'application du théorème d'Euler ne doit pas donner lieu à des exercices de haute technicité :

- on se limitera au régime permanent,
- on évitera les complications dues à la pression atmosphérique,
- on se limitera à des géométries simples,
- la recherche d'une surface de contrôle adaptée n'est pas exigible.

Ce bilan sera d'abord envisagé dans un cadre général avec échange mécanique (pompe ou turbine) et frottements.

On commentera la différence avec le bilan d'énergie totale (premier principe de la thermodynamique).

On indiquera, sans démonstration, que le second principe de la thermodynamique équivaut, dans ce cas particulier, au fait qu'il y a toujours dissipation d'énergie mécanique.

On signalera le cas particulier où cette dissipation par frottement est négligeable (hypothèse des fluides parfaits). Si de plus on se limite à des écoulements dus exclusivement aux forces pressantes et à la pesanteur, on obtient la relation de BERNOULLI.

La charge représente la somme des énergies potentielles et cinétiques par unité de volume ainsi que de la pression (qui dans le cas d'un écoulement permanent incompressible est assimilable à une énergie par unité de volume). Elle s'exprime en Pa (ou $J.m^{-3}$). On indiquera que si le fluide est l'eau, on peut également utiliser la charge hydraulique (en mètre de colonne d'eau).

Les expressions des pertes de charge (à l'exception de la loi de POISEUILLE) ne sont pas au programme.

Biologie, chimie, physique et Sciences de la Terre

VII. Viscosité des fluides newtoniens et conséquences.

1. Notion de viscosité

Présentation expérimentale de la viscosité des fluides.

Contraintes visqueuses en cisaillement simple plan.

Viscosité dynamique et cinématique.

Le professeur illustrera cette notion avec un écoulement de son choix.

On mentionnera les viscosités du sang et de divers matériaux planétaires (glace, magma) avec lesquels on effectuera quelques calculs d'ordres de grandeur.

On signalera, sans développer, quelques exemples de fluides non newtoniens.

L'équation de la diffusion de la quantité de mouvement n'est pas au programme.

2. Loi de POISEUILLE

Écoulement permanent établi dans un tube cylindrique de section circulaire.

Conséquences : loi de POISEUILLE, perte de charge, mesure des viscosités.

On admettra que la relation entre la contrainte visqueuse et le taux de déformation, est directement transposable du cas plan au cas cylindrique.

La démonstration de la loi de POISEUILLE n'est pas exigible.

On évoquera la perte de charge dans la circulation sanguine artérielle et veineuse.

3. Nombre de REYNOLDS

Description qualitative des différents régimes d'écoulements suivant les valeurs du nombre de REYNOLDS.

On introduira le nombre de REYNOLDS d'un point de vue physique en comparant le transport convectif de quantité de mouvement au transport diffusif.

4. Écoulements rampants

(ou à nombre de REYNOLDS petit devant 1)

Écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux homogène et isotrope ; loi de DARCY ; perméabilité.

On interprétera la loi de DARCY à l'aide de la loi de POISEUILLE et d'un modèle simple de matériau poreux, dont on soulignera les limites.

Force de résistance exercée sur une particule sphérique rigide en mouvement de translation uniforme dans un fluide : loi de STOKES.

La loi de STOKES sera admise sans démonstration. On insistera sur les conditions de sa validité (écoulements rampants, sphère placée loin de toutes parois) et on indiquera, en particulier, que la linéarité entre force de frottement et vitesse n'est plus vérifiée pour les grands nombres de REYNOLDS.

Applications à la sédimentation et aux mesures de viscosité.

Biologie, chimie, physique et Sciences de la Terre

TRAVAUX PRATIQUES

L'enseignement à caractère expérimental est développé autour de deux approches complémentaires : les séances de travaux pratiques et les séances de travaux pratiques-cours.

Les thèmes des séances de travaux pratiques et les objectifs de formation des TP-cours sont indiqués dans le programme de première année. Les thèmes des séances de TP-cours de deuxième année sont les suivants :

- Montages suiveur, amplificateur inverseur, amplificateur non inverseur,
- Caractéristiques d'un opérateur quadripolaire linéaire : résistance d'entrée, résistance de sortie,
- Filtres passifs simples utilisant uniquement des dipôles R et C ,
- Filtres actifs utilisant l'amplificateur opérationnel idéal.

RÉPARTITION HORAIRE DES ENSEIGNEMENTS

Une estimation de l'horaire à consacrer à chaque partie est présentée sous la forme de tableaux. Elle est réalisée en deuxième année sur la base d'un enseignement de 25 semaines.

	<i>A</i> <i>Thermodynamique</i>	<i>B</i> <i>Électrocinétique</i>	<i>C</i> <i>Optique</i> <i>ondulatoire</i>	<i>D</i> <i>Mécanique</i>	<i>Total</i>
<i>Cours et TD</i>	26 h	13 h	11 h	25 h	75 h
<i>TP - cours</i>		8 h			8 h

Biologie, Chimie, physique et Sciences de la Terre

Programme de chimie

Deuxième année

A - THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Ce chapitre s'inscrit dans la continuité du programme de thermodynamique physique. Son objectif est de proposer une application des lois de la thermodynamique aux transformations chimiques. La charnière se situe au niveau du potentiel chimique dont la définition est donnée en physique et dont les expressions dans le cas des mélanges idéaux sont proposées en chimie.

De nombreuses applications de ce chapitre pourront être données dans le cadre des réactions en solution aqueuse et notamment en oxydoréduction.

1. Potentiel chimique

Potentiel chimique du gaz parfait.

Potentiel chimique d'un gaz parfait appartenant à un mélange idéal de gaz parfaits.

Potentiel chimique d'un constituant pur en phase condensée.

Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange idéal liquide ou solide. Généralisation au cas des solutions diluées.

2. Système proche de l'équilibre

Évolution de l'enthalpie libre d'un système fermé, siège d'une réaction chimique à pression et température constantes.

Grandeurs de réaction :

- enthalpie libre de réaction,
- entropie de réaction,
- enthalpie de réaction.

Affinité chimique.

Expression de l'affinité chimique en fonction de Q_r et K° .

Relation entre affinité chimique et création d'entropie pour un avancement élémentaire.

Critère d'évolution, critère d'équilibre.

On établira l'expression du potentiel chimique du gaz parfait. Les autres expressions seront admises sans démonstration.

On signalera que dans certains domaines d'études, rencontrés par exemple en géologie, le terme associé à la variation de pression ne pourra pas être négligé.

Les coefficients d'activités ainsi que l'étude des écarts à l'idéalité, sont hors programme.

On donnera sans démonstration la relation d'EULER appliquée à la fonction enthalpie libre. La relation de GIBBS-DUHEM est hors programme.

Lors d'une réaction chimique, les variations élémentaires des différentes quantités de matière s'exprimant toutes en fonction de $d\xi$, on soulignera l'intérêt de l'avancement ξ .

L'étude d'une réaction chimique à T et P constantes sera l'occasion de montrer que l'enthalpie libre de réaction et l'entropie de réaction s'annulent pour des valeurs différentes de l'avancement.

On justifiera l'approximation réalisée en première année, identifiant l'enthalpie de réaction à l'enthalpie standard de réaction.

On remarquera que $-A$ correspond à la variable conjuguée de ξ .

$$A d\xi = T \delta S_{cr} > 0$$

La démonstration sera effectuée en relation avec le

Biologie, Chimie, physique, Sciences de la Terre

Lois de déplacement des équilibres chimiques.

3. Système à l'équilibre chimique

Règle des phases : variance.

Grandeurs standard de réaction, constante thermodynamique d'équilibre.

Formule de VAN'T HOFF.

4. Diagramme d'équilibre binaire

Loi de RAOULT pour des mélanges liquide et vapeur idéaux.

Établissement du diagramme isotherme de l'équilibre liquide-vapeur dans le cas idéal.

Théorème des "moments" chimiques.

Lecture des diagrammes d'équilibre dans les cas suivants :

- Équilibre liquide-vapeur isobare concernant les deux seuls cas suivants :
 - miscibilité totale à l'état liquide,
 - immiscibilité totale à l'état liquide.

- Équilibre solide-liquide isobare concernant les deux seuls cas suivants :
 - miscibilité totale à l'état solide et à l'état liquide,
 - immiscibilité totale à l'état solide, miscibilité totale à l'état liquide (point d'eutexie).

chapitre sur les potentiels thermodynamiques.

Dans la continuité du programme de première année, on justifiera la comparaison de Q_r et K° dans le cas d'une transformation à T et P constantes.

Ces lois seront systématiquement justifiées sans pour autant avoir recours à une expression générale de l'affinité chimique hors équilibre.

La démonstration de la règle des phases de GIBBS est hors programme.

Le calcul de la variance, appliqué à des exemples variés, doit être l'occasion de rechercher le nombre de paramètres intensifs, facteurs de l'équilibre et le nombre de relations qui les lie. Un commentaire sera associé systématiquement à ce calcul.

Les lois de KIRCHHOFF sont hors programme, on se placera dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM.

Les tables donneront les grandeurs standards nécessaires au calcul de la constante thermodynamique d'équilibre.

On se limitera au cas où la loi de RAOULT est valable dans tout le domaine de composition. La loi de HENRY est hors programme.

On expliquera qualitativement le passage au diagramme isobare.

Principe élémentaire de la distillation fractionnée et de l'entraînement à la vapeur.

L'interprétation de ces diagrammes pourra être réalisée conjointement avec l'enseignement de géologie.

Les diagrammes binaires avec composés définis sont hors programme.

Biologie, Chimie, physique, Sciences de la Terre

B - SOLUTIONS AQUEUSES

Toutes les limitations du paragraphe concernant les pH, abordés en première année, sont applicables : on étudiera des cas simples et réalistes où existe une réaction nettement prépondérante.

1. Complexation, précipitation de composés ioniques

Géométrie des complexes.

On se limitera aux structures idéales octaédrique, tétraédrique et plan-carré. L'effet JAHN-TELLER est hors programme.

Réactions de substitution des ligands.

Équilibres successifs.

Constante de stabilité.

Effet chélate.

Seule la contribution entropique à l'effet chélate sera signalée. On pourra utiliser les ligands ammoniac et éthylènediamine.

Précipitation des composés ioniques.

Produit de solubilité.

Recherche d'une condition de précipitation par la comparaison de Q_s et K_s .

Solubilité, facteurs de solubilité (température, effet d'ion commun, pH, complexation).

Dans le cas d'une réaction de dissolution d'un précipité, le quotient de réaction pourra être noté Q_s . Un lien avec les résultats de la thermodynamique chimique sera recherché systématiquement.

2. Transfert d'électrons en solution

aqueuse

Couples oxydant/réducteur

Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydoréduction, formule de NERNST.

Affinité chimique d'une réaction d'oxydoréduction, constante thermodynamique d'équilibre.

On admettra la formule de NERNST sans démonstration.

$$A = nFE$$

La démonstration de cette relation n'est pas exigible. Le lien avec la thermodynamique chimique permettra de justifier les limites d'une interprétation établie à partir de la comparaison des potentiels standard d'oxydoréduction.

Influence de la précipitation et de la complexation.

Influence du pH.

Potentiel apparent d'oxydoréduction.

On présentera le couple : NAD^+/NADH .

On signalera l'intérêt de la convention utilisée en énergétique biochimique : $\Delta_r G^{\circ'}$ à pH = 7.

La construction complète d'un diagramme potentiel-pH est hors programme. Les diagrammes potentiel-pH seront utilisés pour la prédiction des réactions thermodynamiquement favorisées.

Applications :

- courbes de titrage redox,
- lecture de diagrammes potentiel-pH
- mesure du pH.

À propos de la stabilité des solutions aqueuses des couples étudiés, on se bornera à signaler que la thermodynamique, seule prise en compte par la formule de NERNST, ne peut interpréter des phénomènes conditionnés par la cinétique.

On ne décrira ni les phénomènes de membrane, ni ceux intervenant dans le fonctionnement de l'électrode de verre.

Biologie, Chimie, physique, Sciences de la Terre

C - CHIMIE ORGANIQUE

On illustrera par des exemples concrets (substrats, réactifs dans les conditions de la chimie "fine") les notions présentées.

On utilisera la nomenclature officielle.

Les réactions et les mécanismes explicitement mentionnés dans le programme sont les seuls exigibles.

L'étude des préparations et des propriétés physiques est hors programme.

1. Méthodes spectroscopiques d'analyse en chimie organique

On se limitera à la lecture des spectres. Les méthodes spectroscopiques d'analyse seront utilisées comme des outils, renforçant une démarche déductive pour la compréhension d'une séquence réactionnelle. Ce paragraphe ne pourra en aucun cas faire l'objet d'une question de cours, à l'écrit comme à l'oral.

Le principe de la RMN est hors programme. Des tables de valeurs numériques devront être obligatoirement fournies au candidat : aucune valeur caractéristique de déplacement chimique ou de couplage n'a à être exigée.

Toute notion de diastéréotopie est hors programme.

Détermination des structures par spectroscopie RMN du proton. Déplacement chimique, couplage du premier ordre, intégration.

Utilisation des spectres IR pour le contrôle de la formule.

On signalera la position des bandes caractéristiques de vibration de la fonction carbonyle et de la fonction alcool. Aucune valeur numérique de nombre d'onde n'a à être exigée. La loi de HOOKE est hors programme.

2. Alcènes

Fonctionnalisation par oxydation : obtention de diols, comparaison de la stéréochimie de l'addition dans le cas du permanganate dilué à froid et dans celui d'un peracide.

Coupure oxydante (ozonolyse).

Le mécanisme d'ozonolyse est hors programme.

3. Amines

Caractère nucléophile du doublet, basicité.

L'étude comparative de la basicité des amines est hors programme. L'action de l'acide nitreux, l'élimination d'HOFMANN sont strictement hors programme.

4. Benzène et dérivés monosubstitués

Substitution électrophile aromatique : mécanisme général, alkylation, acylation, nitration et halogénéation.

Orientation de la substitution électrophile sur le benzène mono substitué.

Influence du noyau benzénique sur les propriétés acido-basiques des groupement hydroxy et amino.

Les réactions de sulfonation et de diazotation sont hors programme.

On utilisera à cette occasion les effets inductif et mésomère d'un substituant et leurs conséquences sur la cinétique et la régiosélectivité de la substitution.

On comparera l'ionisation des alcools et du phénol.

5. Organomagnésiens mixtes

Préparation des organomagnésiens mixtes. Conditions expérimentales.

Nucléophilie, basicité des organomagnésiens mixtes.

Addition sur la fonction carbonyle : réactions avec les aldéhydes, les cétones, les esters et le

Seule la forme R-MgX sera présentée. On se limitera à l'éthoxyéthane et au tétrahydrofurane comme solvant.

On signalera la réaction de substitution des dérivés halogénés et ses conséquences sur la préparation.

Toutes les réactions avec les halogènes ou le dioxygène sont hors programme.

Biologie, Chimie, physique, Sciences de la Terre

dioxyde de carbone.

6. Acides carboxyliques

Activation de la fonction acide (chlorure d'acyle, anhydride d'acide), application à la synthèse des esters et des amides.

Préparation du chlorure d'acyle par action du chlorure de thionyle sur l'acide correspondant.

Préparation de l'anhydride par action du carboxylate sur le chlorure d'acyle.

On donnera le mécanisme uniquement dans le cas de l'utilisation du chlorure d'acyle.

Saponification des esters. Mécanisme.

Hydrolyse des nitriles et des amides en milieu acide. Mécanisme.

Toute autre réaction des nitriles est hors programme.

7. Synthèse malonique

Alkylation des diesters maloniques.

Hydrolyse puis décarboxylation en milieu acide.

Cette synthèse est choisie par analogie avec les réactions biologiques mettant en jeu des alkylations de carbone activé et de décarboxylations.

On signalera la réaction de décarboxylation en milieu acide, facilitée pour un β -diacide et un β -cétoacide.

Le mécanisme de la décarboxylation est hors programme.

TRAVAUX PRATIQUES

L'enseignement à caractère expérimental est développé autour de deux approches complémentaires : les séances de travaux pratiques et les séances de travaux pratiques-cours.

Les thèmes des séances de travaux pratiques et les objectifs de formation des TP-cours sont indiqués dans le programme de première année. Les thèmes des séances de TP-cours de deuxième année sont les suivants :

- Détermination de structures par l'analyse de données spectroscopiques (RMN et infra rouge),
- Analyse de courbes de dosages d'oxydo-réduction,
- Analyse de diagrammes potentiel-pH en relation avec un protocole expérimental.

RÉPARTITION HORAIRE DES ENSEIGNEMENTS

Une estimation de l'horaire à consacrer à chaque partie est présentée sous la forme de tableaux. Elle est réalisée en deuxième année sur la base d'un enseignement de 25 semaines.

	Cours et TD, TP - cours de chimie / deuxième année			Total
	A Thermodynamique chimique	B Solutions aqueuses	C Chimie Organique	
Cours et TD	17 h	19 h	26 h	62 h
TP - cours		2 h	2 h	4 h