

Annexe II

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES

PREMIÈRE ANNÉE

PROGRAMMES DE SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES DE LA CLASSE TECHNOLOGIE -BIOLOGIE

L'enseignement de sciences physiques et chimiques sera dispensé en partie pendant le cours et en partie pendant les activités pratiques et technologiques constituées, soit de séquences de manipulations classiques, soit de séquences pendant lesquelles on alternera l'expérimentation et l'étude de notions théoriques (TP - Cours). Les exercices d'applications sont inclus dans les activités pratiques et technologiques.

Chaque fois que cela est possible, on présentera les applications industrielles ou pratiques des notions abordées. On s'attachera à montrer le lien entre les sciences physiques et chimiques et les autres disciplines scientifiques.

Programme de Physique

A - Mécanique

1) Cinématique

1. Référentiel, repère, base de projection.	Tout calcul de cinématique en coordonnées sphériques est hors programme, ainsi que l'utilisation du trièdre de Frénet. Les démonstrations des expressions de la vitesse et de l'accélération en coordonnées cylindriques sont exigibles.
2. Loi de composition des vitesses.	On envisagera uniquement les translations rectiligne et circulaire.
3. Référentiels galiléens. 1 ^{ère} loi de Newton.	La loi de composition des accélérations est hors-programme. On pourra montrer que l'accélération est la même dans deux référentiels en translation rectiligne uniforme l'un par rapport à l'autre.

2) Mécanique du point matériel

Enoncés de la 2ème loi de Newton (ou principe fondamental de la dynamique).	On signalera la formulation utilisant la quantité de mouvement.
Exemples de forces Principe des actions réciproques (ou 3 ^{ème} loi de Newton).	Force de gravitation et de Coulomb, action exercée par un ressort, force de frottement fluide proportionnelle à la vitesse, force de liaison sans frottement. Champ électrostatique. Toute autre loi de force devra être fournie au candidat.
Notion de moment d'une force.	On évitera l'utilisation du produit vectoriel en utilisant la notion de bras de levier.
Applications de la 2ème loi de Newton.	Toute étude en référentiel non galiléen est exclue. Cas où la force est connue et où on cherche la trajectoire. Cas où la trajectoire est connue et où on obtient les forces de liaison.
Energie d'un point matériel.	
Théorème de l'énergie cinétique. Puissance, travail d'une force appliquée à un point matériel.	On calculera, dans un ou deux exemples simples, le travail d'une force de frottement.
Energie potentielle. Energie mécanique.	Cas de la pesanteur uniforme, ressort, force d'interaction gravitationnelle, force de Coulomb. Généralisation.

B - Mécanique des fluides

Statique des fluides

Milieux continus. Particule de fluide ; définition . Force pressante.	On étudiera en particulier le cas des corps flottants en application.
Théorème d'Archimède.	
Equation de la statique des fluides. Cas des fluides incompressibles. Atmosphère isotherme.	
Mesure de pression. Baromètre, manomètre. Pression différentielle.	On signalera les quelques unités pratiques, hors système international, encore usitées, sans les employer dans les applications. Les définitions ne sont pas exigibles.
Résultante des forces pressantes appliquées sur une surface.	La détermination du point d'application est hors programme. Les considérations de symétrie guident le découpage qui permet d'achever le calcul dans les cas simples.

C - Thermodynamique

Le programme de première année se limite à l'étude macroscopique de systèmes fermés de composition fixée. Le seul mélange explicitement étudié est le mélange idéal de gaz parfaits.

L'étude des systèmes est fondée sur le concept de fonction d'état. Lorsque le système étudié ne relève ni du modèle du gaz parfait, ni de celui d'une phase condensée incompressible et indilatable, les expressions des équations d'état et des fonctions d'état devront être fournies

Les coefficients calorimétriques autres que C_p et C_v sont hors programme. La relation de Mayer ne sera envisagée que dans le cas du gaz parfait.

Le professeur a la possibilité de s'appuyer, de façon purement qualitative, sur des notions microscopiques statistiques (pression et température cinétique, interprétation statistique de l'entropie) pour améliorer la description des propriétés macroscopiques et en faciliter la compréhension. Il signalera l'influence du facteur exponentiel de Boltzmann, mais aucune autre notion quantitative d'origine microscopique n'est exigible : par exemple les rapports $\gamma = C_p/C_v$ des gaz devront être donnés par les énoncés.

1) Les états de la matière

1. Introduction à la thermodynamique.	
Niveaux d'observation de la matière : microscopique, mésoscopique, macroscopique.	Le niveau microscopique est envisagé seulement qualitativement.
2. Description d'un système. Système ouvert, système fermé. Homogénéité, phases. Variables d'état, grandeurs intensives, grandeurs extensives, Fonction d'état, équation d'état.	En première année, on utilisera uniquement des systèmes fermés. On donnera pour des exemples très simples le nombre de variables nécessaires pour décrire un système ; en particulier il suffit de deux variables pour décrire un système fermé monophasé homogène de composition fixée au repos. Un tel système est dit divariant.
Température absolue et Celsius. Système en équilibre macroscopique global.	La température sera définie à partir de l'équilibre thermique. On mentionnera quelques thermomètres usuels sans aucun développement quantitatif.
3. Modèle macroscopique du gaz parfait.	
a. Equation d'état.	On présentera très brièvement l'allure des isothermes de gaz réels en coordonnées d'Amagat. Le gaz parfait sera défini comme limite du gaz réel et l'on en déduira son équation d'état. Les mélanges de gaz sont traités en vue du cours de chimie.
b. Mélange idéal de gaz parfaits ; pression partielle.	
4. Fluides réels et phases condensées.	On se contentera d'une brève présentation qui permettra d'introduire les coefficients α et χ .
Fluides réels : équation d'état $f(P,V,T)=0$.	On présentera un exemple d'équation d'état (celle de Van der Waals ou une autre) en montrant les liens entre les termes correctifs et la nature (attractive ou répulsive) des interactions. La mémorisation de la formule n'est pas exigible.
Phases condensées.	Les phases condensées seront étudiées dans le cadre du modèle incompressible et indilatable. Quelques calculs d'ordre de grandeur permettront d'en discuter les hypothèses. On signalera que dans les conditions de pression régnant dans les planètes un solide est significativement compressible.
5. Etats d'un corps pur.	
Diagramme d'état en coordonnées (P,T). Point critique, point triple. Diagramme d'état en coordonnées (P,V).	Sont exclues : -toute étude au voisinage du point critique, -les propriétés du fluide supercritique.

2) Evolutions d'un système fermé

1. Définitions	
----------------	--

Transformations élémentaires, transformations finies, chemins, cycles.	
2. Echanges énergétiques	On réservera la notation d pour les grandeurs qui sont des différentielles exactes et δ pour les autres quantités élémentaires. Les notations ΔW et ΔQ sont proscrites.
a. Travail des forces de pression (ou transfert mécanique).	La puissance mécanique sera utilisée. Les puissances pourront être notées :
Transformations isobares, monobares et isochores.	\dot{W} et \dot{Q} . On calculera W_{pression} pour quelques transformations classiques du gaz parfait.
b. Transfert thermique, adiabaticité, sources de chaleur. Transformations isothermes et monothermes.	Pour préciser certaines caractéristiques des transferts thermiques (durée, sens du transfert) on introduira, sans citer la loi de Fourier, la notion de résistance thermique. On signalera que ce concept n'est valable qu'en régime permanent. La puissance thermique sera introduite.

3) Bilan d'énergie

1. Premier principe.	.
Principe d'équivalence ou de conservation. Energie totale, énergie interne.	La convention algébrique utilisée pour les transferts d'énergie : énergie algébriquement reçue par le système, sera clairement indiquée. Un objectif majeur est d'apprendre aux étudiants à évaluer le transfert thermique lors d'une évolution non adiabatique en utilisant le premier principe. On signalera l'énoncé du premier principe dans le cas général faisant intervenir l'énergie cinétique macroscopique et des travaux autres que ceux des forces pressantes. (On n'évoquera pas la difficulté qu'il peut y avoir à distinguer l'énergie cinétique macroscopique de l'énergie interne.) On décrira l'expérience de Joule-Mayer.
2. Fonction d'état énergie interne U .	

<p>Capacité thermique à volume constant.</p> <p>Energie interne d'un gaz parfait (première loi de Joule).</p> <p>Energie interne d'une phase condensée dans le modèle incompressible et indilatable.</p>	<p>La capacité thermique C_v sera définie comme la dérivée partielle de l'énergie interne par rapport à la température.</p> <p>La première loi de Joule sera admise.</p> <p>L'exemple de l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique permettra de donner une interprétation microscopique de l'énergie interne.</p> <p>Dans le cas des gaz parfaits non monoatomiques, tout développement sur la capacité C_v est hors programme ; on signalera cependant que cette grandeur dépend, en général, de la température.</p> <p>Il s'agit d'utiliser la relation $dU=C(T)dT$ dans le cas où on peut confondre C_p et C_v.</p>
<p>3. Fonction d'état enthalpie H</p>	
<p>Capacité thermique à pression constante.</p> <p>Enthalpie d'un gaz parfait (seconde loi de Joule).</p> <p>Enthalpie d'une phase condensée dans le modèle incompressible et indilatable.</p> <p>Enthalpie de changement d'état d'un corps pur à pression et température fixées.</p>	<p>La capacité thermique C_p sera définie comme la dérivée partielle de l'enthalpie par rapport à la température.</p> <p>Vue comme conséquence de la première loi de Joule.</p> <p>Il s'agit d'utiliser la relation approchée $dU \approx dH=C(T)dT$ dans le cas où on peut confondre C_p et C_v et si la variation de pression reste modérée.</p> <p>On établira le lien avec l'enthalpie de réaction.</p> <p>On signalera la nécessité d'introduire une variable supplémentaire pour décrire le système.</p>

Programme de Chimie

A - Atomes et édifices atomiques

1) Classification périodique des éléments

<ul style="list-style-type: none"> - Introduction des nombres quantiques : n, l, ml, ms. Existence de niveaux d'énergie quantifiés dans l'atome. - Configuration électronique d'un atome ou 	<p>Une étude exhaustive de l'atome d'hydrogène, le modèle de Bohr, la règle de Ritz et le modèle de Slater sont hors programme.</p> <p>L'équation de Schrödinger n'est pas au programme.</p>
---	--

<p>d'un ion à l'état fondamental : principe d'exclusion de Pauli, règle de Klechkowsky, règle de Hund.</p> <p>- Construction de la classification périodique ; structure en « blocs ».</p>	<p>On signalera les analogies dans les groupes (colonnes) et les évolutions entre les groupes (lignes).</p> <p>On signalera l'importance des métaux de transition en biologie et en sciences de la Terre.</p> <p>On définira l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique et l'électronégativité (au sens de Pauling uniquement).</p>
--	--

2) Structure électronique des molécules

<p>- Liaison covalente localisée : représentation de Lewis pour des molécules simples, règle de l'octet et ses limites (existence de lacune électronique et de composés hypervalents).</p> <p>- Liaison covalente délocalisée : mésomérie et résonance.</p> <p>- Préviation de la géométrie par la méthode de Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence (VSEPR).</p>	<p>On définira la longueur de liaison, l'énergie de liaison et le moment dipolaire.</p> <p>Cette notion sera présentée comme une réponse logique à l'insuffisance des schémas de Lewis dans certaines situations. On utilisera des exemples simples : ozone, dioxyde de soufre...</p> <p>On précisera les doublets non-liants, lacunes et électrons libres pour les molécules étudiées ; on montrera que ces caractères peuvent être présents dans des espèces de charges variées.</p> <p>La mésomérie sera développée en chimie organique au fur et à mesure des besoins.</p> <p>Les effets inductifs seront présentés en cinétique chimique lors de l'étude de la stabilité des intermédiaires réactionnels.</p>
---	--

3) Existence de forces intermoléculaires

<p>- Forces de Van der Waals.</p> <p>- Liaison hydrogène inter et intramoléculaire.</p>	<p>L'étude de ces forces est exclusivement descriptive. On fournira un ordre de grandeur des énergies mises en jeu et on soulignera les conséquences sur les propriétés physiques.</p> <p>Des exemples simples pourront être proposés parmi les systèmes moléculaires organisés, les acides nucléiques et les protéines en liaison avec</p>
---	---

	le cours de biotechnologie.
--	-----------------------------

B - Cinétique chimique

Il s'agit d'une présentation générale. On se limitera à une définition de la vitesse en réacteur fermé, les réacteurs ouverts étant absolument hors programme. Les séances de travaux pratiques permettront de souligner le caractère expérimental de la cinétique chimique. On utilisera des méthodes colorimétriques, conductimétriques, pHmétriques, spectrophotométriques pour suivre l'évolution d'une concentration ou d'une grandeur physique au fil du temps.

1) Vitesse de réaction globale en système fermé

<ul style="list-style-type: none"> - Avancement d'une transformation représentée par une équation stœchiométrique unique. - Notion de vitesse de réaction globale. - Facteurs de la cinétique (concentration, température, pression, catalyse). - Notion expérimentale d'ordre : exemple de réaction avec ordre et de réaction sans ordre. - Dégénérescence de l'ordre. - Loi d'Arrhénius. Energie d'activation. 	<p>Les résolutions mathématiques des équations différentielles seront réalisées pour les ordres 0, 1 et 2.</p> <p>On définira le temps de demi-réaction vis à vis d'un réactif limitant dans le cas de réactions simples d'ordre 0, 1 et 2.</p> <p>La cinétique formelle des réactions inverses, parallèles et consécutives est hors programme.</p>
--	---

2) Notion de mécanisme

<ul style="list-style-type: none"> - Décomposition d'une réaction globale en actes élémentaires. - Molécularité de l'acte élémentaire. - Intermédiaires réactionnels : radicaux, ions positifs et négatifs. - Etape déterminant la vitesse. 	<p>On illustrera ces notions à l'aide d'exemples de réactions par stade ou de réactions en chaîne. On présentera l'halogénéation des alcanes.</p> <p>Les effets inductifs seront présentés pour expliquer la stabilité des intermédiaires réactionnels.</p>
---	---

<ul style="list-style-type: none"> - Approximation de l'état quasi-stationnaire. - Notion de chemin réactionnel ; postulat de Hammond. - Notion de contrôle cinétique et thermodynamique. 	<p>Toute étude de la théorie des collisions est hors programme. On présentera le diagramme : énergie potentielle / coordonnée de réaction.</p> <p>Aucune question de cours ne pourra être posée sur ces notions.</p>
--	--

3) Catalyse

<ul style="list-style-type: none"> - Caractères généraux de l'action catalytique. - Exemples de catalyse homogène et hétérogène. 	<p>On ne développera pas l'aspect quantitatif du phénomène.</p> <p>On se limitera à citer un exemple de catalyse acido-basique, d'oxydoréduction et d'autocatalyse. D'autres exemples seront signalés à l'occasion de l'étude de la chimie organique. La catalyse enzymatique sera évoquée en concertation avec les autres disciplines.</p>
--	---

C - Thermodynamique chimique

1) Description d'un système fermé en réaction chimique

<ul style="list-style-type: none"> - Etat standard d'un constituant pur : gaz parfait et état condensé ; grandeur molaire standard. - Activité d'un constituant dans un mélange. 	<p>On se limitera aux cas d'un mélange idéal de constituants gazeux, liquides et solides.</p>
--	---

2) Application du premier principe de la thermodynamique à la chimie

<ul style="list-style-type: none"> - Energie interne standard de réaction. - Enthalpie de réaction, définition d'une réaction endothermique et exothermique. Variation de $\Delta_r H^\circ$ avec la température en l'absence de changement d'état. Discontinuité de $\Delta_r H^\circ$ lors d'un changement d'état. 	<p>On se limitera à des systèmes idéaux pour lesquels l'enthalpie de réaction s'identifie à l'enthalpie standard de réaction.</p> <p>La température de flamme est hors programme.</p> <p>On signalera que sur un intervalle de température restreint et en l'absence de changement d'état, on peut négliger la variation de $\Delta_r H^\circ$ avec la température (approximation d'Ellingham).</p>
--	--

<ul style="list-style-type: none"> - Enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H^\circ$ d'un corps pur. Loi de Hess. - Energie de liaison. 	<p>L'énergie de la liaison sera assimilée à une enthalpie de réaction.</p> <p>L'énergie réticulaire et le cycle de Born-Haber sont hors programme.</p>
---	--

3) Etude de quelques équilibres chimiques homogènes et hétérogènes

<ul style="list-style-type: none"> - Constante thermodynamique d'équilibre. Influence de la température sur K°, loi de Van't Hoff. - Quotient de réaction Q_r et calcul de sa valeur pour un état quelconque. Composition d'un système à l'équilibre chimique. - Détermination du sens de l'évolution pour une transformation spontanée, à pression et température constantes, par la comparaison de K° et Q_r. 	<p>Ces expressions seront démontrées en 2^{ème} année. On illustrera la manipulation de Q_r et K° à l'aide d'exemples simples, limités à une seule transformation chimique.</p>
--	--

D - Solutions aqueuses

En première année, on n'étudiera que les équilibres acido-basiques. Les calculs effectués dans le cours seront précédés d'une analyse physico-chimique et porteront sur quelques exemples simples sans procéder à une étude exhaustive de tous les cas.

<ul style="list-style-type: none"> - Couples acido-basiques en solution aqueuse. - Diagrammes de prédominance. Propriétés des solutions équivalentes. - Détermination du pH d'une solution par la méthode de la réaction prépondérante. 	<p>On utilisera la formulation de Brönsted.</p> <p>Les calculs de pH se limiteront à établir le pH, dans le domaine de concentration où l'autoprotolyse du solvant n'intervient pas, de systèmes tels que le pH d'un acide faible, d'une base faible ou d'une espèce amphotère en solution.</p> <p>On étudiera des cas simples et réalistes où existe une réaction nettement prépondérante.</p> <p>Parmi les exemples de couples acido-basiques, on traitera les acides α-aminés ; on définira en particulier le pH isoélectrique, on ne traitera pas le cas des acides α-aminés ayant plus de deux pKa . L'utilisation des formules démontrées devra s'accompagner de la vérification des hypothèses limitant leur application.</p> <p>La simulation numérique pourra être utilisée à titre</p>
--	--

<p>- Analyse de courbes de dosage, effet tampon.</p>	<p>d'outil. La description des électrodes manipulées lors des dosages se fera en travaux pratiques en concertation avec la biotechnologie pour certaines d'entre elles ; les phénomènes de membrane et ceux intervenant dans le fonctionnement de l'électrode de verre ne seront pas décrits. Le pouvoir tampon pourra être défini mais ne fera pas l'objet de calculs.</p>
--	---

E- Chimie organique

On utilisera la nomenclature officielle définie par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC). L'étude de chaque fonction sera fondée sur les résultats et les observations expérimentaux. Les réactions et les mécanismes mentionnés dans le programme sont les seuls exigibles. L'étude spécifique des préparations (sauf indication particulière) et des propriétés physiques est hors programme.

1) Méthodes spectroscopiques d'analyse en chimie organique

<p>- <u>Spectroscopie IR</u> : utilisation des spectres IR pour le contrôle de la formule.</p> <p>- <u>Spectroscopie UV - visible</u> : tracé de spectres, application au dosage de composés. Loi de Beer - Lambert.</p> <p>- <u>Spectroscopie de RMN</u> : détermination des structures par spectroscopie RMN du proton. Déplacement chimique, couplage du premier ordre, intégration.</p>	<p>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.</p> <p>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 ne peut être exigée. La loi de HOOKE est hors programme.</p> <p>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 ne peut être exigée. Toute notion de diastéréotopie est hors programme.</p>
---	--

2) Stereochimie des molécules organiques

<p>- Représentation perspective et projection de Cram, Newman et Fischer.</p> <p>- Règles élémentaires de la nomenclature en chimie organique.</p> <p>- Conformation.</p> <p>- Stéréoisomérisation de configuration : Z et E, R et S, nomenclature D et L pour les sucres et les acides α-aminés. Chiralité, énantiomérisation, diastéréoisomérisation. L'activité optique : la loi de Biot.</p> <p>- Structures cycliques du glucose, anomérisation, mutarotation.</p>	<p>L'écriture topologique des molécules sera également présentée.</p> <p>On se limitera aux séries aliphatiques et monocycliques et aux fonctions citées dans le programme. La nomenclature des hétérocycles est hors programme. Aucune question de cours ne pourra être posée à ce propos. Conformation de l'éthane et du butane. Dans le cas du cyclohexane, on définira les termes suivants : Substituant axial, équatorial (notion d'isomérisation cis-trans) Interconversion chaise-chaise. Les autres conformations sont exclues.</p> <p>La nomenclature érythro-thréo est hors programme. On soulignera la réduction du nombre de stéréoisomères dans le cas de composés symétriques. La séparation des énantiomères est hors programme.</p> <p>Représentation en perspective, formules de Haworth.</p>
---	--

3) Les alcènes

<p>- Addition électrophile ; mécanismes.</p> <p>- Addition radicalaire de HBr ; mécanisme. Effet Kharash.</p> <p>- Equation bilan de l'hydrogénation catalytique.</p> <p>- Coupure oxydante : ozonolyse et action du permanganate de potassium concentré.</p>	<p>Interprétation des données cinétiques et de la régiosélectivité de la réaction d'addition électrophile par les effets électroniques (inductifs et mésomères) d'un substituant. Stéréosélectivité de l'halogénéation. Régiosélectivité de l'hydrohalogénéation et de l'hydratation. Les notions syn et anti seront présentées. L'hydroboration est hors programme.</p> <p>Le mécanisme de l'ozonolyse est hors programme.</p>
---	---

--	--

4) Benzène et dérivés monosubstitués :

<ul style="list-style-type: none"> - Substitution électrophile aromatique : mécanisme général, alkylation, acylation, nitration et halogénéation. - Orientation de la substitution électrophile sur le benzène monosubstitué. 	<p>La réaction de sulfonation est hors programme.</p> <p>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 (règles de Hollemann).</p>
---	---

5) Les dérivés monohalogénés des alcanes

<ul style="list-style-type: none"> - Substitution nucléophile : cas limites des mécanismes SN1 et SN2. - Réactions d'élimination : cas limites des mécanismes E1 et E2 	<p>Dans les deux cas, les aspects stéréochimiques seront discutés. Le rôle du solvant est hors programme.</p> <p>La règle de Zaitsev ne sera pas justifiée.</p>
--	---

6) Les organomagnésiens mixtes :

<ul style="list-style-type: none"> - Préparation des organomagnésiens mixtes. Conditions expérimentales. - Nucléophilie et basicité des organomagnésiens mixtes. - Addition sur la fonction carbonyle (aldéhydes, cétones, esters, chlorures d'acyles, anhydrides d'acides) et sur le dioxyde de carbone (en excès), mécanismes. 	<p>Seule la forme R-MgX sera présentée. On se limitera à l'éthoxyéthane et au tétrahydrofurane comme solvant.</p> <p>On signalera la réaction de substitution des dérivés halogénés et ses conséquences sur la préparation.</p> <p>Toutes les réactions avec les halogènes ou le dioxygène sont hors programme.</p>
---	---

7) Les alcools :

<p>- Acido-basicité des alcools Influence du noyau benzénique sur les propriétés acido-basiques du groupement hydroxy : on comparera l'ionisation des alcools et du phénol.</p> <p>- Protection de la fonction alcool par la synthèse de Williamson.</p> <p>- Passage d'un alcool à un dérivé halogéné : - par action d'un hydracide (mécanisme) - par action de PCl_3, PBr_3 et SOCl_2.</p> <p>- Déshydratation intramoléculaire d'un alcool en milieu acide : passage à un alcène.</p> <p>- Réaction des acides carboxyliques avec les alcools, mécanisme.</p> <p>- Oxydation en dérivés carbonylés ou en acides carboxyliques.</p>	<p>Les caractères acides et basiques des alcools sont cités. Toute interprétation des variations de ces propriétés avec les classes des alcools est exclue.</p> <p>Les mécanismes des réactions mettant en jeu PX_3 et SOCl_2 ne sont pas au programme.</p> <p>On présentera uniquement le mécanisme de déshydratation des alcools tertiaires (E1). La déshydratation intermoléculaire est hors programme.</p> <p>.</p>
---	---

DEUXIÈME ANNÉE

Programme de Physique

A - Thermodynamique

En deuxième année, l'utilisation des lois de la thermodynamique, des phénomènes de transport et de la mécanique des fluides donne une vue unifiée, par la réalisation de bilans de masse, 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.

1) Retour sur le premier principe

Applications du premier principe	
Détente de Joule Gay-Lussac.	
Détente de Joule-Thomson.	En considérant un système fermé en translation. Le calcul de la variation de température ne pourra être demandé que si la fonction d'état $H(T,P)$ est donnée.
Bilans énergétiques lors des transitions de phases.	

2) Bilan d'entropie

1. Second principe : principe d'évolution.	
Fonction d'état entropie S . Entropie créée, entropie reçue.	On indiquera que la variation élémentaire d'entropie dS peut s'écrire : $dS = \delta S_{\text{créée}} + \delta S_{\text{transférée}}$.
Transformations réversibles et irréversibles.	On distinguera la réversibilité mécanique (approximation raisonnable en l'absence de frottements solides) de la réversibilité thermique (impossible à atteindre).
Transformations monothermes, isothermes, d'un système fermé.	Une transformation réversible a une durée infinie (condition nécessaire, mais non suffisante de réversibilité) La nullité de l'entropie créée est le critère de la réversibilité.
2. Identité thermodynamique.	

Relation entre U, S et les autres grandeurs extensives. Identité thermodynamique dans le cas d'un système divariant : $dU=TdS-PdV$. Définitions thermodynamiques de la température et de la pression. Représentation enthalpique $dH=TdS+VdP$.	On insistera sur les conditions restreintes de la validité de cette identité (système fermé homogène de composition fixée) par comparaison avec l'utilisation du premier principe. Notion de grandeur intensive conjuguée à une grandeur extensive : la température et l'opposée de la pression sont définies comme les dérivées partielles de la fonction $U(S,V)$. L'identité entre les définitions thermodynamiques et celles utilisées jusque là sera simplement affirmée. On sensibilisera les étudiants au choix crucial des variables.
3.Applications du second principe.	
-Entropie d'un gaz parfait. -Loi de Laplace d'un gaz parfait. -Entropie d'une phase condensée incompressible et indilatable. -Bilan entropique d'un changement d'état isobare isotherme et réversible d'un corps pur.	La loi de Laplace, que l'on peut présenter en première année lors de l'étude des gaz parfaits, est reprise dans le cas d'une transformation isentropique.
4. Machines thermiques.	
Application du premier et du deuxième principe aux machines thermiques cycliques monothermes et dithermes. Description de cycles thermodynamiques de fluides.	On envisagera un cycle avec changements d'état.

3) Potentiels et fonctions thermodynamiques

1 .Potentiels thermodynamiques : énergie libre et enthalpie libre.	.
Systèmes fermés en régime transitoire : T et P fixés ; T et V fixés.	L'étude d'un système où il interviendrait des variables intensives autres que la pression et la température est exclue. Les potentiels F^* et G^* ne sont pas au programme.
2. Systèmes divariants : relations entre fonctions d'état.	
Les quatre expressions de l'identité thermodynamique pour un système fermé monophasé de composition fixée.	On envisagera les quatre fonctions : $U(V,S)$, $H(P,S)$, $F(V,T)$ et $G(P,T)$ en faisant remarquer les couples de variables conjuguées.

Relation de Gibbs Helmholtz. Enthalpie libre d'un gaz parfait.	On justifiera la 2 ^{ème} loi de Joule des gaz parfaits par application de la relation de Gibbs Helmholtz, en partant de l'expression de l'enthalpie libre.
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).	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 les 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.
b. Application au changement d'état d'un corps pur. Condition d'équilibre, condition d'évolution. Enthalpie libre de changement d'état : formule de Clapeyron.	On évoquera le phénomène d'allotropie (cette notion ne pourra faire l'objet de question de cours). Démonstration et applications ; enthalpie ou « chaleur latente » de transition de phase.

4) Théorie élémentaire des phénomènes de transport

1. Conduction électrique.	Cas des électrolytes.
2. Diffusion.	
1ère loi de FICK.	On se limitera à des problèmes unidimensionnels, plan ou cylindrique, 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.

3. Conduction thermique ; analogie de la première loi de FOURIER avec la première loi de FICK.	Résistance thermique en régime permanent.
--	---

B - Mécanique des fluides

1) Cinématique des fluides

Rappel de la définition d'une particule de fluide.	
Description d'un fluide en mouvement et du champ des vitesses.	L'accélération de la particule de fluide n'est pas au programme. Les écoulements à potentiel des vitesses sont hors programme.
Définition d'un écoulement permanent, transitoire.	
Bilan de masse : flux de masse et de volume.	L'équation locale de conservation de la masse n'est pas au programme.

2) Dynamique des fluides

Energie mécanique (cas d'un fluide incompressible en régime permanent), charge.	La charge représente la somme des énergies potentielle et cinétique 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). Dans l'expression de l'énergie cinétique, on utilisera simplement la vitesse débitante (même si le profil de vitesse n'est pas uniforme sur une section). Le flux d'énergie mécanique à travers une section fixe (entrée ou sortie d'un système ouvert) est le produit du débit volumique par la charge.
Bilan d'énergie mécanique, pour un fluide incompressible en régime permanent, sur un système ouvert à frontière fixe. Relation de Bernoulli.	Ce bilan sera d'abord envisagé dans un cadre général avec échange mécanique (pompe ou turbine) et frottement : Le bilan des flux d'énergie mécanique entre les sections d'entrée et de sortie (débit volumique multiplié par la variation de la charge) est égal à la puissance mécanique apportée au système (pompe) diminuée de la puissance mécanique dissipée en chaleur (frottement). On signalera le cas particulier où la 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.

<p>Applications :</p> <ul style="list-style-type: none"> - le tube de Venturi et la mesure des débits, - le tube de Pitot et la mesure des vitesses, - circulation d'un liquide dans une canalisation sous l'effet de la gravité et/ou d'une pompe. 	<p>Les expressions des pertes de charge (à l'exception de la loi de Poiseuille) ne sont pas au programme.</p>
--	---

3) Viscosité des fluides newtoniens et conséquences

1. Notion de viscosité	
<p>Présentation expérimentale de la viscosité des fluides. Contraintes visqueuses en cisaillement simple plan. Viscosité dynamique.</p>	<p>Le professeur illustrera cette notion avec un écoulement de son choix. On mentionnera les viscosités de l'eau et du sang. 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.</p>
2. Nombre de REYNOLDS	
Description qualitative des différents régimes d'écoulements (laminaire, turbulent).	<p>On indiquera que le nombre sans dimension de Reynolds permet de prédire (le plus souvent) le régime d'écoulement, notamment dans le cas d'un écoulement en conduite cylindrique de section circulaire.</p>
3. Loi de POISEUILLE	
Écoulement permanent établi dans un tube cylindrique de section circulaire.	<p>On admettra que la relation entre la contrainte visqueuse et le taux de déformation, est directement transposable du cas plan au cas cylindrique. La loi de Poiseuille sera admise sans démonstration. On vérifiera simplement son homogénéité dimensionnelle et on commentera le sens de variation de la perte de charge en fonction des différents paramètres. On indiquera, sans démonstration que le profil des vitesses est parabolique. On insistera sur les conditions de validité et on indiquera que la linéarité entre perte de charge et débit n'est plus vérifiée en écoulement turbulent. On évoquera la perte de charge dans la circulation sanguine artérielle et veineuse.</p>
4. Loi de Stokes	
<p>Force de résistance exercée sur une particule sphérique rigide en mouvement de translation uniforme dans un fluide. Applications à la sédimentation et aux mesures de viscosité.</p>	<p>La loi de STOKES sera admise sans démonstration. On insistera sur les conditions de sa validité (écoulement rampant, 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.</p>

Programme de Chimie

A – Thermodynamique chimique

Cet enseignement 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 dans le cours de 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

<ul style="list-style-type: none"> - 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. 	<p>On établira l'expression du potentiel chimique du gaz parfait. Les autres expressions seront admises sans démonstration.</p> <p>Les coefficients d'activités ainsi que l'étude des écarts à l'idéalité, sont hors programme.</p>
---	---

2) Grandeurs de réaction

<ul style="list-style-type: none"> - Évolution de l'enthalpie libre d'un système fermé, siège d'une réaction chimique à pression et température constantes. - Enthalpie libre de réaction, entropie de réaction et enthalpie de réaction. - Grandeurs standard de réaction : <ul style="list-style-type: none"> - enthalpie libre standard de réaction, - entropie standard de réaction. Relation entre ces fonctions. - Enthalpie libre standard de formation. - Entropie molaire standard $S^{\circ m}$ - Variation de $\Delta_r S^{\circ}$ et $\Delta_r G^{\circ}$ avec la température. 	<p>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.</p> <p>On justifiera l'approximation réalisée en première année, identifiant l'enthalpie de réaction à l'enthalpie standard de réaction.</p>
---	---

3) Evolution d'un système et équilibres chimiques

<p>- Affinité chimique d'un système : définition, sens d'évolution possible d'un système et condition d'équilibre. Expression de l'affinité chimique en fonction de Q_r et K°.</p> <p>- Variation de la constante d'équilibre avec la température : démonstration de la relation de VAN'T HOFF.</p> <p>- Variance, facteurs d'équilibre (P, T, xi).</p> <p>- Enoncé des lois de déplacement des équilibres chimiques : influence de la température (Loi de Van't Hoff), de la pression (loi de Le Châtelier), de l'introduction d'un constituant actif et inactif.</p>	<p>Relation $A = A^\circ - RT \ln Q_r$ 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.</p> <p>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.</p> <p>Les démonstrations des lois de déplacement d'équilibre sont limitées à l'influence de T et P pour les systèmes fermés. L'étude de l'introduction d'un constituant actif ou inactif sera faite sans pour autant avoir recours à l'expression de l'affinité chimique hors équilibre.</p>
--	---

B - Solutions aqueuses

1) complexation :

<p>- Couple donneur - accepteur de ligand. - Constante de formation et de dissociation des complexes. - Complexes successifs avec un même ligand. - Domaines de prédominance du complexe et de l'ion libre en fonction de pL. - Complexation compétitive.</p>	<p>La géométrie des complexes est hors programme.</p>
---	---

2) Précipitation des composés ioniques

<ul style="list-style-type: none"> - Produit de solubilité et solubilité. - Condition de précipitation par la comparaison de Q_s et K_s. - Facteurs de solubilité : effet d'ion commun, pH et complexation. 	<p>Dans le cas d'une réaction de dissolution d'un précipité, le quotient de réaction pourra être noté Q_s.</p>
--	---

3) Transfert d'électrons en solution aqueuse :

<ul style="list-style-type: none"> - Couples oxydant/réducteur - Potentiel d'électrode, formule de NERNST. - Réaction d'oxydoréduction : affinité chimique, constante thermodynamique d'équilibre, prévision du sens d'évolution spontané. - Influence de la précipitation et de la complexation. - Influence du pH. Potentiel apparent d'oxydoréduction. - Applications : <ul style="list-style-type: none"> - courbes de titrage redox - lecture de diagrammes potentiel-pH 	<p>On introduira les nombres d'oxydation selon les besoins.</p> <p>On admettra la formule de NERNST sans démonstration.</p> $A = nFE$ <p>La démonstration de cette relation n'est pas exigible. On signalera les limites d'une interprétation établie à partir de la seule comparaison des potentiels standard d'oxydoréduction.</p> <p>On présentera le couple : NAD^+/NADH.</p> <p>On signalera l'intérêt de la convention utilisée en énergétique biochimique : $\Delta_r G^{\circ'}$ à pH = 7.</p> <p>La construction complète d'un diagramme potentiel-pH est hors programme. Les diagrammes potentiel-pH seront utilisés pour la prédiction des réactions thermodynamiquement favorisées.</p> <p>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.</p>
--	--

C – Chimie organique**1) Les amines :**

<ul style="list-style-type: none"> - Basicité des amines. Influence du noyau benzénique sur les propriétés acido-basiques du groupement amino : on comparera l'ionisation des alkylamines et de l'aniline. - Nucléophilie des amines : alkylation, mécanisme. - Action de l'acide nitreux sur les amines primaires et sur l'aniline. 	<p>L'étude comparative de la basicité des amines est hors programme.</p> <p>L'élimination d'HOFMANN est strictement hors programme.</p>
--	---

2) Les aldéhydes et les cétones :

Toute étude comparative des aldéhydes et des cétones est hors programme, toutefois, on signalera le caractère réducteur des aldéhydes.

On illustrera certaines réactions à partir d'exemples issus de la chimie des sucres. L'objectif est de proposer des outils permettant de comprendre une partie de la réactivité des sucres et leurs intérêts en biologie.

<ul style="list-style-type: none"> - Addition nucléophile. Acétalisation en milieu acide, mécanisme. Cyclisation du glucose, mutarotation. Hydrolyse du saccharose. Additions de NaBH_4 et LiAlH_4, d'organomagnésiens mixtes RMgX, de HCN. Identification de la fonction carbonyle : test à la 2,4-DNPH (mécanisme hors programme). - Notion de tautomérie. - Réaction en α du groupe carbonyle : obtention d'un carbanion en α d'un groupe électro-attracteur, ion énolate. Aldolisation et cétolisation en milieu basique, crotonisation, mécanismes. - Equation-bilan de l'oxydation des aldéhydes. 	<p>La notion de protection d'un groupe fonctionnel sera abordée à propos de l'acétalisation. La formation de polysaccharides est hors programme.</p> <p>On signalera l'équilibre possible d'isomérisation entre le glucose et le fructose.</p> <p>On signalera l'utilisation possible des amidures. On n'abordera pas le problème de la O-alkylation. On signalera le mécanisme d'élimination par carbanion (E1_{CB}).</p> <p>La réaction de Cannizarro est hors programme. La dégradation des sucres par oxydation forte et coupure du squelette carboné est hors programme. On citera les tests caractéristiques des aldéhydes (Fehling, Tollens) ainsi que le test iodoforme (mécanisme hors programme).</p>
---	--

3) Les acides carboxyliques et dérivés :

<ul style="list-style-type: none"> - Activation de la fonction acide (chlorure d'acyle, anhydride d'acide), application à la synthèse des esters et des amides, mécanismes. - Saponification des esters. - Hydrolyse des nitriles et des amides en milieu acide. - Réduction des acides carboxyliques et des esters par le tétrahydroaluminate de lithium. - Synthèse malonique : alkylation des diesters maloniques, hydrolyse puis décarboxylation. 	<p>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.</p> <p>Le mécanisme de décarboxylation est hors programme.</p>
--	---

TRAVAUX PRATIQUES et TP - COURS

En physique comme en chimie, l'enseignement à caractère expérimental est développé autour de deux approches complémentaires : les séances de travaux pratiques et les séances de travaux pratiques - cours.

Le programme de travaux pratiques et de TP – Cours regroupe les thèmes des deux années de préparation.

L'introduction des TP - cours est destinée à favoriser l'assimilation de concepts nouveaux par une amélioration de la démarche pédagogique. En effectifs réduits, l'enseignant et les élèves réalisent des expériences dont le contenu permet une appropriation immédiate de concepts de cours introduits pendant la séance. Cet enseignement pourra être soit à caractère purement expérimental soit complété par une analyse de données numériques à l'aide de tableurs ou de logiciels dédiés

Pour ces activités de natures expérimentales l'initiative de la démarche est laissée à l'étudiant, néanmoins guidé par un protocole détaillé. Aucun principe de fonctionnement d'appareil de mesure n'est à connaître (viscosimètre, pH-mètre, conductimètre, spectrophotomètre...).

Le professeur insistera sur les règles de sécurité à mettre en œuvre et invitera les étudiants à consulter en chimie les fiches toxicologiques relatives aux produits utilisés lors des séances de travaux pratiques. Les élèves devront être sensibilisés aux pictogrammes rencontrés.

Les étudiants devront savoir manipuler l'ensemble des instruments cités dans la colonne matériel. Une notice simplifiée indiquant les principales fonctions et réglages sera fournie à l'étudiant qui devra se l'approprier pour mettre en œuvre les manipulations proposées.

Le choix des thèmes des séances de travaux pratiques et de TP - Cours se fera en fonction de la progression des enseignements théoriques. Les listes de thèmes sont données à titre indicatif.

Chaque fois que cela est possible l'ordinateur interfacé doit être utilisé pour l'acquisition et le traitement des données expérimentales. Il devient ainsi un instrument essentiel du laboratoire au service de l'expérience.

THEMES DE TRAVAUX PRATIQUES

Mécanique

Thèmes	Matériel	Commentaires
Analyse d'un mouvement à l'aide d'un enregistrement.	Table à coussin d'air	Aspect cinématique Aspect dynamique Aspect énergétique
Exploitation statistique de séries de mesures.	Chronomètres. Pendule pesant Pendule élastique	Vise à rendre plus réfléchi le recours aux outils usuels, en en précisant les conditions de validité.
Mesures de viscosités. Loi de Poiseuille. Loi de Stokes.		

Thermodynamique

Thèmes	Matériel	Commentaires
Mesure de Cp, d'enthalpies de réaction, de mise en solution, de changement d'état.	Calorimètre Thermomètre Chronomètre Balance	
Loi de Fourier		

Chimie organique

Thèmes	Matériel	Commentaires
Présentation des règles de sécurité dans un laboratoire de chimie.		On insistera en particulier sur le port des lunettes de sécurité et l'utilisation des poires.
Techniques de la chimie organique : - Montage d'une expérience à reflux, - Extraction par lavage et décantation, - Filtration sous vide, - Évaporation sous vide, - Distillation, - Recristallisation, prise d'un point de fusion, - Mesure d'un pouvoir rotatoire, - Chromatographie.	Verrerie rodée : ballon, réfrigérant, ampoule de coulée isobare. Ampoule à décanter. Évaporateur rotatif. Montage de distillation à pression atmosphérique. Appareil à point de fusion. Polarimètre. Séparation sur couche mince.	Le protocole opératoire détaillé devra être fourni à l'étudiant. Les montages sous gaz inerte sont hors programme.
Utilisation de modèles moléculaires. Interprétation de spectres RMN et IR.	Modèles moléculaires.	On restera strictement dans le cadre du programme.

Chimie physique et chimie des solutions

Thèmes	Matériel	Commentaires
Dosages volumétriques à l'aide d'indicateurs colorés. Tracé et exploitation de courbes de titrages acido-basiques, de titrage par précipitation et par complexation.	Électrode de référence Électrode de verre pH-mètre. Cellule conductimétrique. Conductimètre.	

<p>Vérification de la loi de Beer-Lambert. Étude d'un indicateur coloré. Cinétique chimique : vérification de l'ordre d'une réaction et détermination de la constante de vitesse. Influence de la température. Tracé et exploitation de courbes de titrages rédox.</p>	<p>Spectrophotomètre Électrode métallique Millivoltmètre</p>	<p>Les produits utilisés devront être non toxiques.</p>
--	---	---

THEMES DE TP – COURS

- Exploitation d'enregistrements cinématiques.
- Exploitation de résultats relatifs aux mesures de viscosité.
- Manipulation de modèles moléculaires, structure des molécules en chimie organique.
- Description des électrodes manipulées en chimie des solutions.
- Analyse de courbes de dosages pH-métriques.
- Détermination de structures par l'analyse de données spectroscopiques (RMN et infra rouge).
- Analyse de courbes de dosages d'oxydo-réduction.