

## **A**nnexe IV

### **PROGRAMME DE PHYSIQUE DE 2<sup>ème</sup> ANNEE DE LA VOIE PHYSIQUE CHIMIE (PC)**

#### ***I. OBJECTIFS DE FORMATION***

L'enseignement de la physique dans la classe de deuxième année PC s'inscrit dans la continuité de l'enseignement de première année PCSI. Les principes directeurs du programme de PCSI sont donc conservés : promotion résolue de l'expérience et de la compréhension physique du phénomène étudié, réduction significative, en ce qui concerne les calculs, du recours à la technicité nécessaire à la résolution des exercices et problèmes.

Dans un monde en évolution rapide, où une somme énorme de connaissances est disponible, l'enseignement dispensé par le professeur doit éveiller la curiosité face au monde réel, promouvoir le sens de l'observation qui est à l'origine des grandes découvertes 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 pour lui permettre de comprendre le monde naturel et technique qui l'entoure et de faire l'analyse critique des phénomènes étudiés.

L'objectif essentiel est que l'étudiant devienne graduellement acteur de sa formation, qu'il comprenne mieux l'impact de la science et que, plus assuré dans ses connaissances, il soit préparé à poursuivre son cursus d'études dans les grandes écoles.

La méthode scientifique utilisée, empreinte de rigueur et de sens critique permanent, doit permettre à l'étudiant, sur toute question du programme :

- de communiquer l'essentiel des résultats sous forme claire et concise, tant à l'oral qu'à l'écrit ;
- d'en analyser le caractère de pertinence : modèle utilisé, limites du modèle, influence des paramètres, homogénéité des formules, symétries, interprétation des cas limites, ordres de grandeur et précision ;
- d'en rechercher l'impact pratique.

## II. PROGRAMME

### PREAMBULE

#### 1) A propos de la démarche expérimentale

Dans la filière PC, l'approche expérimentale de la physique est fortement affirmée et valorisée, ce qui se manifeste notamment par un horaire de travaux pratiques important et par le regroupement sous forme de séances de quatre heures. La formation expérimentale est proposée aux élèves sous des formes variées et complémentaires :

- les expériences de cours ;
- les TP-cours, nouveauté introduite dans ces classes par la réforme de 1995 ;
- les travaux pratiques (TP) ;
- les travaux d'initiative personnelle encadrés (TIPE), autre nouveauté de cette réforme.

Si le TIPE relève de l'initiative de l'étudiant, l'expérience de cours et le TP relèvent de la responsabilité professorale : si le programme propose des thèmes de TP choisis notamment pour illustrer le cours de physique, ceux-ci peuvent être remplacés par tout thème à l'initiative du professeur et ne faisant appel qu'aux connaissances au programme de la classe. En revanche le contenu des TP-Cours, fixé par le programme est exigible aux concours dans toutes les épreuves, écrites, orales et pratiques. Dans le programme qui suit, chaque rubrique de TP-Cours correspond à un thème ; chaque thème correspond à une ou plusieurs séances de deux heures, le choix du découpage d'un thème relevant de l'initiative pédagogique du professeur.

Enfin la valorisation des savoir-faire acquis dans la partie « démarche expérimentale » du programme suppose que dans tous les dispositifs globaux d'évaluation figurent des épreuves de travaux pratiques affectées de coefficients crédibles.

#### 2) A propos des techniques de calcul

Il convient dans ce domaine de naviguer entre deux écueils : en mettant la barre trop haut on risque de décourager les étudiants et de leur donner une image desséchée de la physique, mais en la plaçant trop bas on les prive des outils nécessaires pour progresser dans l'étude de la physique.

Les calculs ne doivent en aucun cas passer au premier plan. S'il s'agit bien de savoir mettre en équations la situation modélisée, la résolution mathématique ne doit en aucun cas obérer la compréhension physique du phénomène étudié. Les exercices ne faisant appel qu'aux seules techniques de calcul étant bannis, l'attention de l'étudiant, libérée d'une charge lourde et inappropriée doit être reportée sur la conceptualisation et/ou l'approche expérimentale du phénomène lui-même, stimulant ainsi une attitude active et créatrice. Questions et exercices seront orientés dans ce sens.

Les techniques de calcul ne doivent pas constituer un obstacle infranchissable empêchant par exemple les étudiants de suivre un cours avec profit. Aussi il importe de ne pas sous-estimer leurs besoins de formation dans ce domaine et par conséquent de consacrer un temps suffisant en cours et en travaux dirigés à leur faire acquérir **progressivement** un minimum d'aisance sur les techniques de calcul indispensables.

### 3) A propos de l'évaluation

Les pratiques d'évaluation doivent être cohérentes avec l'esprit même du programme. Il va de soi que les spécificités de la filière PC doivent se retrouver dans les modalités d'évaluation et de contrôle des connaissances. Celles-ci doivent respecter l'esprit des objectifs : tester l'aptitude de l'étudiant moins à résoudre les équations qu'à les poser, puis à analyser les résultats, tant dans leur caractère théorique que pratique.

Le programme a été rédigé et abondamment commenté de façon à limiter toute dérive inflationniste. Afin de revaloriser les contenus au détriment des calculs, il est souhaitable de diversifier les modes d'évaluation : questions qualitatives, questions synthétiques, questions de culture, ordres de grandeurs, discussion d'ordre expérimental...

Enfin la valorisation des savoir-faire acquis dans la partie « démarche expérimentale » du programme suppose que dans tous les dispositifs globaux d'évaluation figurent des épreuves de travaux pratiques affectées de coefficients crédibles.

## I. APPROCHE THÉORIQUE

### A) Mécanique des fluides

S'agissant des écoulements visqueux, la mémorisation de l'équation de Navier-Stokes et des expressions des forces surfaciques de viscosité n'est pas exigible : ces éléments doivent être fournis dans les épreuves écrites ou orales qui y font appel.

Les bilans d'énergie interne et d'entropie en dynamique des fluides compressibles sont l'occasion de compléter l'enseignement de thermodynamique par l'étude de systèmes ouverts simples, en régime permanent d'écoulement, généralisant la détente de Joule-Thomson. Aucune question ne peut porter sur de tels bilans pour des systèmes autres qu'unidimensionnels.

<b>Programme</b>	<b>Commentaires</b>
<p><b>1. Etude phénoménologique des fluides</b></p> <p>Notion de libre parcours moyen ; modèle du fluide continu.</p> <p>Pression. Notion élémentaire de viscosité.</p> <p>Trainée d'une sphère solide dans un fluide : distinction entre écoulement laminaire et écoulement turbulent ; nombre de Reynolds.</p> <p>Définition d'un écoulement parfait.</p>	<p><i>L'approche du libre parcours moyen est purement descriptive ; la notion de section efficace et le modèle des sphères dures sont hors-programme. On mentionne les trois échelles spatiales : échelle microscopique (moléculaire), échelle mésoscopique (de la particule de fluide), échelle macroscopique.</i></p> <p><i>En liaison avec la rubrique E) du programme, on signale que la viscosité est un transport diffusif de quantité de mouvement. Toute modélisation microscopique de la viscosité est exclue. On définit la viscosité via les expressions phénoménologiques des forces surfaciques de viscosité dans la situation simplifiée d'un champ de vitesses <math>\mathbf{v} = v_x(y) \mathbf{u}_x</math> ; on en déduit l'expression de la force volumique de viscosité, dont on admet le caractère général pour un fluide newtonien en écoulement incompressible. La deuxième viscosité (de compressibilité) est hors-programme.</i></p> <p><i>L'approche est purement descriptive. On s'intéresse à l'écoulement engendré par le mouvement rectiligne et uniforme d'une sphère. En exploitant d'une part les graphes expérimentaux donnant la trainée en fonction du nombre de Reynolds et d'autre part des cartes de lignes de champ, des photos ou des films de cet écoulement, on fait apparaître les modèles limites de l'écoulement laminaire et de l'écoulement turbulent, ainsi que les expressions correspondantes de la trainée. Les écoulements turbulents en tant que tels ne sont pas au programme : aucune question ne peut porter sur de tels écoulements.</i></p> <p><i>Un écoulement parfait est un écoulement où tous les phénomènes diffusifs, notamment la viscosité, sont négligeables : les particules de fluide évoluent de manière adiabatique et réversible.</i></p> <p><i>On introduit qualitativement la notion de couche limite afin de préciser le domaine de validité du modèle de l'écoulement parfait.</i></p>

## 2. Cinématique des fluides

*La cinématique des fluides est considérée exclusivement comme un outil : elle ne peut être l'objet principal d'un problème écrit ou d'un exercice d'oral. On peut s'appuyer sur la lecture de cartes d'écoulements. La distribution locale des vitesses dans un milieu continu et la matrice des taux de déformation sont hors-programme : on se limite à illustrer sur quelques exemples pertinents la signification physique de  $\text{div } \mathbf{v}$  et de  $\text{rot } \mathbf{v}$ .*

Description de Lagrange, description d'Euler : champ des vitesses.

Dérivée particulaire d'un champ.

*On se limite au champ de masse volumique et au champ des vitesses.*

Densité de courant. Débit massique. Débit volumique.

*On signale que le vocabulaire de l'analyse vectorielle (circulation, flux...) est issu de la mécanique des fluides.*

Bilans de masse : équation locale de conservation de la masse.

Définition d'un écoulement stationnaire, d'un écoulement incompressible, d'un écoulement irrotationnel (potentiel des vitesses).

*Il s'agit simplement d'introduire les définitions et le contenu physique. Un écoulement est incompressible si  $D\rho/Dt = 0$  ou  $\text{div } \mathbf{v} = 0$  en tout point. Un écoulement est stationnaire si tous les champs eulériens sont indépendants du temps. Les notions de fonction de courant, de potentiel complexe des vitesses, de fonction holomorphe et de transformation conforme sont hors-programme.*

## 3. Bilans dynamiques et thermodynamiques

Exemples de bilans de quantité de mouvement, de moment cinétique, d'énergie cinétique, d'énergie interne et d'entropie pour un écoulement unidimensionnel en régime permanent.

*On se ramène à un système fermé. L'enseignement de cette partie a pour but l'acquisition d'un savoir-faire. Toute formulation générale, notamment le théorème d'Euler et le théorème de Reynolds, est hors-programme. La formulation locale de ces bilans est hors-programme.*

## 4. Equations dynamiques locales

- Écoulements parfaits : équation d'Euler, relation de Bernoulli pour les écoulements incompressibles et homogènes.
- Écoulements visqueux incompressibles : équation de Navier-Stokes

*La relation de Bernoulli pour les écoulements compressibles est hors-programme.*

*La mémorisation de l'équation de Navier-Stokes n'est pas exigible. On fait apparaître par une analyse en ordre de grandeur, le nombre de Reynolds comme le rapport du terme convectif sur le terme diffusif. Aucune étude d'écoulements visqueux particuliers (Couette, Poiseuille...) ne figure au programme. Toute étude générale de la similitude est hors-programme.*

## B) Electromagnétisme

L'enseignement de l'électromagnétisme est centré d'une part sur l'étude des phénomènes d'induction et de leurs applications et d'autre part sur l'étude de la propagation des ondes électromagnétiques (intégrée dans la partie Physique des ondes du programme).

Cet enseignement s'appuie sur l'enseignement d'électromagnétisme de PCSI. En ce qui concerne les forces de Laplace, seules les expressions des forces volumiques et linéiques qui figurent dans le programme de PCSI sont connues. On se limite à des modèles simples pour lesquels le calcul des forces de Laplace ne requiert aucune technicité. Toute étude du travail des forces de Laplace (flux coupé, théorème de Maxwell) est hors-programme. Tout calcul de forces de Laplace à partir de l'énergie magnétique est hors-programme. Dans le cas du dipôle magnétique les expressions de la résultante et du moment des forces de Laplace sont hors-programme : elles sont fournies par l'énoncé lorsqu'elles sont utiles.

L'électrostatique des conducteurs en équilibre est hors-programme.

L'enseignement d'électrostatique et de magnétostatique de PCSI est complété par une approche locale (équations de Maxwell et relations de passage). Aucune technicité supplémentaire ne doit être recherchée dans les calculs de champs magnétiques dans l'approximation des régimes quasi-stationnaires (ARQS) ou quasi-permanents ; en particulier le calcul de champs magnétiques créés par une distribution volumique ou surfacique de courants par la loi de Biot et Savart reste hors-programme.

## Programme

## Commentaires

### 1. Equations locales de l'électromagnétisme.

#### a) Généralités

Densité volumique de courant. Equation locale de conservation de la charge.

Equations de Maxwell.  
 Relations entre les composantes du champ électromagnétique de part et d'autre d'une interface (relations de passage).

Existence des potentiels (A,V).

Densité volumique d'énergie électromagnétique et vecteur de Poynting. Equation locale de Poynting.

b) Cas particulier de l'ARQS. Application à l'étude de l'effet de peau dans un conducteur ohmique. Modèle limite du conducteur parfait.

*Dans le paragraphe 1a) on présente les outils de l'électromagnétisme. On insiste sur le contenu physique. Aucune démonstration n'est exigible. Toute question de cours sur ce paragraphe est exclue.*

*On indique que les relations de passage se substituent aux équations de Maxwell dans le cas d'une modélisation surfacique. Leur démonstration est hors-programme. On fait le lien avec les discontinuités de champs rencontrées sur des exemples en PCSI.*

*On fait remarquer que les potentiels ne sont pas uniques. La notion de jauge est hors-programme. Les équations de propagation des potentiels et les potentiels retardés sont hors-programme. L'expression de  $\mathbf{A}$  en fonction des sources est fournie par l'énoncé lorsqu'elle est utile.*

*On affirme la signification physique du vecteur de Poynting. On interprète l'équation locale de Poynting comme la traduction d'un bilan d'énergie électromagnétique.*

*Les conditions de validité de l'ARQS sont précisées en physique des ondes. On se limite au cas d'un demi-espace conducteur limité par un plan. On signale la validité de ce modèle lorsque l'épaisseur de peau est faible devant le rayon de courbure. On se borne au domaine de fréquences où*

c) Cas particulier des régimes stationnaires

*l'ARQS et la loi d'Ohm locale avec une conductivité réelle et indépendante de la fréquence sont valables : l'étude en très haute fréquence (transparence U.V...) est hors-programme. On définit le modèle limite du conducteur parfait et on dégage un critère de validité de ce modèle mettant en jeu l'épaisseur de peau.*

## 2. Induction électromagnétique : cas d'un circuit fixe dans un champ magnétique dépendant du temps

*On fait le lien avec les propriétés des champs statiques énoncées en PCSI. Les calculs de potentiel-vecteur  $\mathbf{A}$  sont hors-programme.*

Circulation du champ électrique. Loi de Faraday.

*La notion de «champ électromoteur» –  $\partial\mathbf{A}/\partial t$  n'est pas exigible.*

Auto-induction. Induction mutuelle entre deux circuits filiformes fermés.

*Tout calcul de coefficients  $L$  et  $M$  est hors-programme : les expressions de ces coefficients sont données lorsqu'elles sont utiles. Le théorème de Neumann ( $M_{1,2}=M_{2,1}$ ) est simplement affirmé. L'étude systématique de deux oscillateurs couplés par induction mutuelle (modes propres, pulsations propres, résonances...) est hors-programme.*

Bilan énergétique de l'établissement du courant dans un ensemble de deux circuits filiformes fermés indéformables et fixes : énergie magnétique (expression en fonction des intensités des courants et des coefficients d'inductance)

*On vérifie sur l'exemple du solénoïde long la cohérence de cette expression de l'énergie magnétique avec celle qui a été obtenue à partir des équations de Maxwell. L'expression de l'énergie magnétique en fonction de  $\mathbf{j}$  et  $\mathbf{A}$  est hors-programme.*

## 3. Induction électromagnétique : cas d'un circuit mobile dans un champ magnétique stationnaire

Circulation de  $\mathbf{v}_c \wedge \mathbf{B}$ . Loi de Faraday.

*Le terme  $\mathbf{v}_c \wedge \mathbf{B}$  peut être introduit en utilisant les transformations non relativistes des forces et des vitesses, sans que cette démarche soit imposée. On vérifie sur un exemple simple la validité de la loi de Faraday dont on affirme la généralité. On évite les situations particulières où la loi de Faraday ne s'applique pas. La notion de flux coupé est hors-programme.*

Application au haut-parleur électrodynamique : couplage électromécanique, bilan énergétique.

*On fait remarquer sur l'exemple du haut-parleur que dans le cas d'un champ magnétique stationnaire, la puissance de la fem induite est opposée à la puissance des forces de Laplace (conversion électromécanique d'énergie). On affirme la généralité de ce résultat dans les problèmes de couplage électromécanique de ce type.*

## C) Physique des ondes

### Programme

### Commentaires

#### 1. Phénomènes de propagation unidimensionnels non dispersifs – Equation de d'Alembert

Ondes transversales sur une corde vibrante.

*On se limite aux petits mouvements d'une corde sans raideur dans un plan fixe.*

Ondes sonores longitudinales dans une tige solide.

*On introduit l'approximation des milieux continus à partir du modèle de la chaîne infinie d'oscillateurs harmoniques identiques couplés. On exprime la célérité des ondes en fonction du module d'Young  $E$  qu'on introduit à cette occasion. L'étude de la chaîne dans le cas où l'approximation des milieux continus ne convient pas (zone de Brillouin, relation de dispersion, pulsation maximale, vitesse de phase, vitesse de groupe...) est hors-programme. Il ne s'agit ici en aucun cas d'introduire un cours, même élémentaire, sur les solides déformables, mais simplement d'exprimer la célérité des ondes en fonction du module d'Young et de la masse volumique.*

Familles de solutions de l'équation de d'Alembert :

- ondes progressives
- ondes progressives harmoniques (ou monochromatiques)
- ondes stationnaires

*On se borne à vérifier que  $f(x+ct) + g(x-ct)$  ou  $\phi(t-x/c) + \psi(t+x/c)$  sont solutions de l'équation de d'Alembert et à dégager le contenu physique.*

*On fait apparaître le rôle simplificateur de la notation complexe pour les ondes progressives harmoniques.*

*On introduit la méthode de séparation des variables.*

Applications :

- modes propres d'une corde vibrante fixée à ses deux extrémités ;
- résonances sur la corde de Melde.

*On fait constater sur ces exemples que les familles de solutions précédemment introduites permettent de construire la solution.*

## 2. Ondes sonores dans les fluides

Mise en équations des ondes sonores dans l'approximation acoustique : équation de d'Alembert pour la surpression.

Structure des ondes planes progressives harmoniques : caractère longitudinal, impédance acoustique.

Aspects énergétiques : densité volumique d'énergie sonore, vecteur densité de courant énergétique.

Réflexion, transmission d'une onde sonore plane progressive sous incidence normale sur une interface plane infinie entre deux fluides : coefficients de réflexion et de transmission des vitesses, des surpressions et des puissances sonores.

## 3. Ondes électromagnétiques dans le vide

Equations de propagation des champs **E** et **B**.

Structure des ondes planes progressives harmoniques.

Etats de polarisation.

Rayonnement d'un dipôle oscillant : structure d'onde localement plane, puissance rayonnée.

Notions élémentaires sur la diffusion.

*On s'appuie sur les notions introduites pour les phénomènes unidimensionnels tout en soulignant les éléments nouveaux liés au caractère tridimensionnel.*

*On adopte une démarche eulérienne en liaison avec le cours de mécanique des fluides. On adopte le modèle de l'écoulement parfait.*

*On définit l'impédance acoustique comme le rapport de la surpression sur la vitesse. Si un énoncé envisage une autre définition (par exemple en faisant intervenir la section d'un tuyau sonore) il doit le préciser. On signale que la structure s'étend aux ondes planes progressives de forme quelconque grâce à l'analyse de Fourier.*

*On se borne à affirmer les expressions correspondantes sans démonstration et à les illustrer sur des cas simples.*

*On justifie les relations de passage (continuité de la vitesse et de la surpression) dans ce seul cas ; en particulier le cas de l'interface entre deux tuyaux de sections distinctes (continuité du débit volumique et de la surpression) est hors-programme. La mémorisation des coefficients de réflexion et de transmission n'est pas exigible.*

*A cette occasion on précise les conditions de l'ARQS. Les équations de propagation des potentiels sont hors-programme.*

*On signale que la structure s'étend aux ondes planes progressives de forme quelconque grâce à l'analyse de Fourier.*

*On se limite ici à définir les différents états de polarisation. Leur mise en évidence et leur modification sont étudiées en TP-Cours.*

*On se borne à présenter les trois échelles caractéristiques du problème, à affirmer les expressions de **E** et **B** lorsque  $a \ll \lambda \ll r$  et à dégager le contenu physique. Les potentiels retardés sont hors-programme.*

*On adopte le modèle de l'électron « élastiquement lié » excité par une onde plane progressive harmonique et on calcule la puissance rayonnée dans la limite de la diffusion Rayleigh. On interprète la polarisation par diffusion dans une direction transversale.*

#### 4. Phénomènes linéaires de propagation unidimensionnels dispersifs

Relation de dispersion : vitesse de phase, dispersion, absorption.

Paquet d'ondes ; vitesse de groupe.

#### 5. Ondes électromagnétiques dans un milieu diélectrique

a) Réponse d'un milieu diélectrique linéaire et isotrope à un champ électrique sinusoïdal :

- déplacement de charges liées, vecteur  $\mathbf{P}$  ; densité de courants  $\mathbf{j} = \partial\mathbf{P}/\partial t$  et densité volumique de charges  $\rho = -\operatorname{div} \mathbf{P}$  associées

- cas d'un milieu peu dense dans le modèle de l'électron « élastiquement lié » ;

- susceptibilité complexe d'un milieu linéaire et isotrope.

b) Propagation d'une onde plane transversale de dépendance spatio-temporelle en  $\exp(j\omega t - jkx)$  avec  $\omega$  réel et  $k$  a priori complexe dans un diélectrique linéaire homogène, isotrope, non magnétique ; permittivité relative complexe, indice complexe ; dispersion, absorption.

c) Réflexion-réfraction d'une onde plane progressive sinusoïdale polarisée rectilignement à l'interface entre deux diélectriques linéaires homogènes et isotropes :

- lois de Descartes
- coefficients de réflexion et de transmission de l'amplitude du champ électrique et de la puissance dans le cas de l'incidence normale.

*On introduit les notions du programme sur un exemple de phénomène unidimensionnel linéaire laissé à la libre appréciation du professeur. On insiste sur l'intérêt de la décomposition en ondes planes proportionnelles à  $\exp(j\omega t - jkx)$  avec  $\omega$  réel et  $k$  a priori complexe pour le traitement des phénomènes de propagation linéaires.*

*Le but de ce paragraphe est de faire un lien avec le cours d'optique en n'introduisant que les concepts nécessaires. L'étude est limitée à des milieux non magnétiques. Les vecteurs  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{M}$  et  $\mathbf{H}$ , les équations de Maxwell dans les milieux et les relations de passage correspondantes sont hors programme. L'électrostatique des milieux diélectriques est hors programme.*

*On se limite au cas d'un diélectrique dépourvu de porteurs de charges libres.*

*On introduit le vecteur  $\mathbf{P}$  et on établit la relation  $\mathbf{j} = \partial\mathbf{P}/\partial t$ . On en déduit la densité volumique de charges  $\rho = -\operatorname{div} \mathbf{P}$  via l'équation locale de conservation de la charge.*

*La notion de champ local pour un milieu dense est hors programme.*

*On définit un milieu linéaire et isotrope par une liaison de la forme  $\underline{\mathbf{P}} = \epsilon_0 \chi \underline{\mathbf{E}}$  où la dépendance de  $\chi$  avec  $\omega$  rend compte des propriétés du milieu.*

*On établit la relation de dispersion et on définit la permittivité relative complexe et l'indice complexe par les relations  $k^2 = \epsilon_r \omega^2 / c^2$  et  $k = n\omega/c$ .*

*Partant de la continuité des composantes tangentielles des champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{B}$  on montre que la composante tangentielle du vecteur d'onde est commune aux ondes incidente, réfléchie et réfractée ; on en déduit les lois de Descartes pour les vecteurs d'onde. La mémorisation des coefficients de réflexion et de transmission n'est pas exigible.*

## D) Optique ondulatoire

On signale le caractère très général des phénomènes d'interférences et de diffraction étudiés en optique en insistant notamment sur le rôle des ordres de grandeur des longueurs d'onde rencontrées dans les différents domaines de la physique ondulatoire. On se limite aux situations telles qu'une description en termes d'ondes scalaires est suffisante.

Programme	Commentaires
<b>1. Modèle scalaire de la lumière</b>	
Propagation d'une vibration scalaire le long d'un rayon lumineux : chemin optique.	<i>On définit les surfaces d'ondes relatives à une source ponctuelle <math>S</math> par l'ensemble des points <math>M</math> tels que <math>(SM) = \text{constante}</math>.</i>
Surfaces d'ondes ; onde plane, onde sphérique. Théorème de Malus.	<i>On admet le théorème de Malus, outil nécessaire à l'étude de l'optique ondulatoire.</i>
Eclairement.	<i>Il ne s'agit en aucun cas de réintroduire par le biais du théorème de Malus un exposé théorique d'optique géométrique. Le programme d'optique géométrique reste celui défini dans la partie expérimentale du cours de première année : le principe de Fermat et la condition de stigmatisme sont hors-programme.</i>
<b>2. Interférences</b>	
Interférences non localisées entre deux ondes totalement cohérentes.	<i>La comparaison des prévisions théoriques et des réalités expérimentales conduit à affirmer un critère opérationnel de cohérence mettant en œuvre les notions de trains d'ondes, de sources synchrones, de diviseur d'ondes et de longueur de cohérence.</i>
Exemple de diviseur d'ondes : l'interféromètre de Michelson éclairé par une source ponctuelle.	<i>On montre l'équivalence de l'interféromètre de Michelson à un coin d'air ou à une lame d'air à faces parallèles et on raisonne à l'aide des sources images secondaires.</i>
Figure d'interférences, champ d'interférences, franges, ordre d'interférences et défilement éventuel de franges, contraste de la figure d'interférences.	<i>L'essentiel est de maîtriser la physique du phénomène d'interférences ; l'étude de tout dispositif utilisant des lentilles et/ou des prismes (bientilles de Billet, de Meslin, biprisme de Fresnel, etc...) est hors programme.</i>
Notion élémentaire de cohérence temporelle limitée à l'étude de l'interféromètre de Michelson éclairé par une source ponctuelle : modèles du doublet spectral et du profil spectral rectangulaire en nombre d'onde.	<i>Il s'agit simplement de mettre en évidence de la façon la plus élémentaire possible, l'influence de la largeur spectrale d'une source sur le contraste du système de franges d'interférences. La théorie générale de la cohérence temporelle (définition du degré de cohérence partielle etc...) est hors-programme. Les interférences en lumière blanche sont étudiées uniquement en TP-Cours.</i>

### 3. Diffraction à l'infini

#### Principe de Huygens-Fresnel

Diffraction à l'infini d'une onde plane par une pupille rectangulaire ; cas de la pupille fente. Limite de l'optique géométrique.

Diffraction à l'infini par les fentes d'Young éclairées par une source ponctuelle à l'infini, par une fente-source parallèle : influence de la largeur de la fente-source sur la visibilité des franges.

*Le principe de Huygens - Fresnel est énoncé de façon qualitative. Lors de sa mise en œuvre mathématique pour la diffraction à l'infini, on s'attache uniquement aux différences de phase entre les ondes secondaires, sans se préoccuper des facteurs d'amplitude.*

*On présente l'allure de la figure de diffraction à l'infini par une pupille circulaire (la démonstration de la formule correspondante est hors-programme). On souligne sans démonstration aucune, le rôle de la diffraction à l'infini dans la formation des images.*

*Les réseaux sont abordés exclusivement en TP-Cours.*

### E) Diffusion de particules - Diffusion thermique

On souligne les analogies et les différences entre les différents phénomènes de transport abordés : diffusion de particules et diffusion thermique (en deuxième année), conduction électrique (en première année).

Programme	Commentaires
<b>1. Diffusion de particules</b>	
Bilan de particules. Loi phénoménologique de Fick. Equation de la diffusion.	<i>Toute modélisation microscopique de la loi de Fick est hors-programme. Aucune méthode de résolution de l'équation de la diffusion ne peut être supposée connue.</i>
<b>2. Diffusion thermique</b>	
Présentation des différents modes de transfert thermique : convection, rayonnement, diffusion.	<i>On se borne à présenter succinctement les différents modes de transfert thermiques. L'étude de la convection thermique et l'étude du rayonnement thermique sont hors-programme.</i>
Bilan d'énergie. Loi phénoménologique de Fourier. Equation de la diffusion thermique.	<i>Toute modélisation microscopique de la loi de Fourier est hors-programme. Aucune méthode de résolution de l'équation de la diffusion thermique ne peut être supposée connue. L'étude de la diffusion thermique en régime sinusoïdal forcé (ondes thermiques) est hors-programme. La loi phénoménologique de Newton <math>\varphi = h(T - T_e)</math> à une interface est hors-programme : elle est fournie par l'énoncé lorsqu'elle est utile.</i>

Régime continu : conductance thermique.

*On fait remarquer que les calculs sont identiques à ceux des conductances électriques. On se limite aux calculs ne faisant intervenir qu'une seule variable d'espace. Seule la mémorisation de l'expression de la conductance thermique d'un barreau rectiligne unidimensionnel est exigible.*

## F) Thermodynamique :

Cette rubrique constitue un prolongement du programme de thermodynamique de PCSI et en permet ainsi la révision.

Programme	Commentaires
<p><b>1. Potentiels thermodynamiques</b></p> <p>Condition d'évolution et d'équilibre d'un système thermodynamique fermé :</p> <p>a) évolution monotherme ; travail maximum récupérable ; potentiel thermodynamique <math>F^* = U - T_0 S</math></p> <p>b) évolution monobare et monotherme ; travail maximum récupérable ; potentiel thermodynamique <math>G^* = U - T_0 S + p_0 V</math></p>	<p><i>Toute étude des mélanges (potentiels chimiques, grandeurs molaires partielles) est hors-programme en physique et relève exclusivement du programme de chimie.</i></p>
<p><b>2. Energie libre - Enthalpie libre</b></p> <p>Définitions. Identités thermodynamiques <math>dF = -pdV - SdT</math> et <math>dG = Vdp - SdT</math></p>	<p><i>A l'aide des identités thermodynamiques, on fait ressortir le fait que <math>F(V,T)</math> et <math>G(p,T)</math> sont non seulement des potentiels thermodynamiques mais aussi des fonctions caractéristiques. La manipulation des dérivées secondes de ces fonctions (coefficients calorimétriques <math>l</math> et <math>k</math>, relations de Clapeyron, relation de Mayer...) est hors-programme.</i></p>
<p><b>3. Corps pur sous deux phases</b></p> <p>Condition d'équilibre, condition d'évolution. Formule de Clapeyron.</p>	<p><i>Cette étude approfondit l'approche descriptive du programme de PCSI.</i></p>

## G) Mécanique du solide

Pour ce qui concerne les théorèmes généraux (théorèmes de Koenig, théorème de la résultante dynamique, théorèmes du moment cinétique en un point fixe ou dans le référentiel barycentrique, théorème de l'énergie cinétique) on utilise les résultats de l'étude des systèmes de deux points matériels figurant au programme de première année, dont on admet la généralisation. On insiste sur la nullité de la puissance des forces intérieures à un solide. Aucune démonstration n'est exigible. Toute question de cours sur la mécanique du solide est exclue.

Programme	Commentaires
<b>1. Cinématique</b>	
Champ des vitesses d'un solide et vecteur instantané de rotation.	<i>La structure du champ des vitesses et l'existence du vecteur rotation sont affirmées et utilisées sans justification. On se limite aux mouvements d'un solide en rotation autour d'un axe fixe ou gardant une direction fixe dans le référentiel d'étude.</i>
Cinématique du contact de deux solides : vitesse de glissement, condition de roulement sans glissement.	
<b>2. Actions de contact entre deux solides</b>	
Lois phénoménologiques de Coulomb limitées au frottement de glissement.	<i>S'agissant des liaisons surfaciques, on se limite aux cas où les lois de Coulomb du frottement de glissement sont applicables ou au cas de la liaison pivot parfaite.</i>
Puissance des actions de contact.	
Liaison pivot parfaite.	
<b>3. Exemples d'étude dynamique</b>	
Mouvement d'un solide en rotation autour d'un axe fixe dans un référentiel galiléen.	<i>On affirme l'expression de la composante du moment cinétique sur l'axe de rotation et de l'énergie cinétique en fonction de la vitesse angulaire de rotation et du moment d'inertie. Le calcul des moments d'inertie et le théorème de Huygens sont hors-programme. Toute étude de l'équilibrage statique ou dynamique des solides en rotation est hors-programme.</i>
Mouvement d'un solide en rotation autour d'un axe dont la direction reste fixe dans un référentiel galiléen.	<i>Le théorème du moment dynamique et le théorème du moment cinétique en un point mobile sont hors-programme. On habitue les étudiants à exploiter le théorème du moment cinétique barycentrique pour se ramener au cas du solide en rotation autour d'un axe fixe. En revanche on évite toute situation nécessitant l'utilisation explicite des forces d'inertie. S'agissant du calcul de l'énergie cinétique, on habitue les étudiants à exploiter le théorème de Koenig.</i>

## II- APPROCHE EXPERIMENTALE

### Programme

### Commentaires

#### 1. TP-Cours

##### Interférométrie à deux ondes : l'interféromètre de Michelson.

- Présentation de l'appareil.  
Reconnaissance de l'optique : miroirs, séparatrice, compensatrice.  
Reconnaissance de la mécanique : axes de rotation et vis de réglages, translation du chariot.

- Réglage et utilisation du Michelson.

Utilisation d'une source étendue spatialement : localisation des franges d'interférences.

Réglage géométrique de l'interféromètre.

Obtention des franges du coin d'air, d'égale épaisseur avec une lampe spectrale : conditions d'éclairage et de projection.

Obtention des franges de la lame d'air, d'égale inclinaison avec une lampe spectrale : conditions d'éclairage et de projection.

Passage à la teinte plate et contrôle de sa qualité en lumière blanche. Franges du coin d'air en lumière blanche.

Influence de la translation d'un miroir sur la figure d'interférences.

#### 2. TP-Cours

##### Spectroscopie à réseau.

- Eléments théoriques.  
Formule des réseaux par transmission.  
Minimum de déviation dans un ordre donné : intérêt expérimental.  
Dispersion par le réseau dans un ordre donné : spectre d'ordre  $p$ , mélange des ordres.

- Présentation du goniomètre.

*En élargissant progressivement la source à l'aide d'un diaphragme, on met en évidence la diminution du contraste et la localisation des franges d'interférences. L'objectif est de comprendre pourquoi, selon l'expérience, on utilise soit un éclairage convergent soit un éclairage quasi-parallèle, pourquoi, on observe soit l'image des miroirs soit une projection dans le plan focal d'une lentille convergente de sortie.*

*A cette occasion, on montre que l'ordre d'utilisation des différentes sources (laser éventuellement, puis lampe spectrale, enfin lumière blanche) est lié à la cohérence temporelle des sources lumineuses.*

*Dans cette partie du TP-Cours, les notions introduites sont le plus naturellement possible issues de l'expérimentation.*

*Les positions des raies observées sont interprétées comme résultant d'une condition d'interférences exactement constructives. On souligne qualitativement l'effet de l'interférence d'un grand nombre d'ondes cohérentes sur la directivité de l'onde résultante, mais le calcul et les expressions de l'intensité diffractée et du pouvoir de résolution théorique sont hors programme.*

*Pour le réglage, on s'appuie sur les techniques vues dans*

Reconnaissance de l'optique : viseur à l'infini, lunette de lecture éventuelle, collimateur, fente source réglable.  
 Reconnaissance de la mécanique : axes de rotation et vis de réglages.

- Réglage du goniomètre et utilisation du spectroscope : lampe étalon, courbe d'étalonnage, mesure de longueurs d'onde.

### 3. TP-Cours Polarisation de la lumière.

- Eléments du modèle vectoriel de la lumière.  
 Vibration vectorielle propagée.  
 Caractère transversal de la vibration vectorielle.  
 Définition des polarisations rectiligne, circulaire, elliptique.  
 Lumière naturelle.

Interprétation élémentaire des propriétés des lames quart d'ondes et demi-onde : existence des axes rapide et lent, indices  $n_x$  et  $n_y$ .

- Production et analyse de lumière polarisée.  
 Utilisation de polaroïds, lames demi-onde et quart d'onde pour la fabrication de lumière polarisée.  
 Analyse de lumière polarisée : reconnaissance de la polarisation, des axes et de l'excentricité éventuels.

*la partie expérimentale du programme de première année. La connaissance d'un protocole de réglage de la perpendicularité de l'axe optique de la lunette et de l'axe de rotation de la plate-forme n'est pas exigible. La connaissance d'un protocole de réglage de la perpendicularité de la normale au réseau à l'axe de rotation de la plate-forme n'est pas exigible.*

*Le choix des exemples sur lesquels la spectroscopie à réseau est mise en œuvre relève de l'initiative du professeur.*

*On met en évidence la polarisation par réflexion vitreuse (incidence de Brewster) et par diffusion. L'étude théorique des coefficients de réflexion et transmission sur un dioptre sous incidence oblique est hors-programme.*

*On néglige, à ce stade de la modélisation, les réflexions sur les faces de la lame et l'absorption interne à la lame. On insiste sur la dénomination demi-onde ou quart d'onde pour telle ou telle longueur d'onde. On insiste sur l'intérêt de la décomposition d'une vibration quelconque en deux vibrations rectilignes, orthogonales, adaptées.*

*On considère que la lumière obtenue par un polaroïd est totalement polarisée.*

#### **4. TP-Cours** **Multivibrateur astable**

Fonctionnement d'un amplificateur opérationnel en régime linéaire ou en régime saturé (en tension).

Comparateur à hystérésis, caractéristique de transfert, bistabilité.

Multivibrateur astable : génération de signaux triangulaires, de signaux carrés. Contrôle de la fréquence et du rapport cyclique.  
Génération de signaux sinusoïdaux par filtrage.

*Ce TP-Cours est l'occasion de réviser le cours et les TP-Cours d'électronique de première année.*

*On signale la limitation en fréquence due à la "vitesse de balayage" de l'amplificateur opérationnel.*

#### **5. TP**

Aucune liste de thèmes n'est proposée. Le choix des thèmes de TP relève de l'initiative du professeur. Toutefois ceux-ci doivent être en relation avec les connaissances du programme et doivent favoriser l'acquisition progressive d'une démarche autonome.

## PROGRAMME DE CHIMIE DE 2<sup>ème</sup> ANNEE DE LA VOIE PHYSIQUE CHIMIE (PC)

### I. OBJECTIFS DE FORMATION

L'enseignement de la chimie a pour objectif de donner une vue équilibrée entre ses aspects de science expérimentale, débouchant sur d'importantes réalisations industrielles et ses aspects de science théorique faisant appel à la modélisation et susceptible de déductions logiques.

Un autre objectif est de faire prendre conscience aux étudiants que la chimie participe au développement d'autres disciplines scientifiques, comme la physique et les sciences de la vie et de la Terre. Chaque fois que cela est possible, on présente des applications industrielles ou pratiques des notions abordées.

Cet enseignement vise à faire acquérir des connaissances et des savoir-faire tant expérimentaux que théoriques afin que les futurs ingénieurs, chercheurs ou enseignants soient formés à une véritable attitude scientifique. Les spécificités de cette démarche (approche expérimentale, raisonnement qualitatif ou par analogie, modélisation non mathématique) seront soulignées.

### II. PROGRAMME

#### • Préambule

Le programme de chimie de la filière Physique et Chimie comporte conjointement celui de la classe de seconde année, fixé par le présent texte, et celui de la classe de première année PCSI, fixé par l'arrêté du 10 juin 2003, publié au B.O. hors série du 28 août 2003, volume 10-2 annexe 11.

Le programme de la classe de PC forme un ensemble cohérent avec celui de la classe de PCSI, option PC.

L'enseignement de la chimie est abordé au cours des deux années selon trois axes complémentaires :

- un axe expérimental important qui met en jeu les techniques de base et les outils de modélisation et de simulation ;
- un axe conceptuel qui permet d'acquérir les notions théoriques de base ;
- un axe orienté vers les applications qui présente ou illustre les concepts et notions fondamentaux dans le domaine des matériaux et de la synthèse organique.

La démarche expérimentale qui s'inscrit dans la continuité du cycle terminal du lycée, doit être privilégiée. La réflexion sur les phénomènes doit primer sur tout excès de calcul et de formalisme. Les exercices qui ne font place qu'à l'application des mathématiques doivent être bannis. Les travaux pratiques sont un des temps forts de cet enseignement.

Chaque fois que cela est possible, l'ordinateur interfacé doit être employé pour l'acquisition et le traitement des données expérimentales. Plus généralement, l'outil informatique est utilisé chaque fois qu'il apporte un gain de temps ou permet une amélioration de la compréhension.

Le programme, dans son approche théorique, est soigneusement articulé et abondamment commenté.

Les pratiques d'évaluation impliquent la connaissance de tout le programme. Elles doivent éviter tout formalisme excessif et être proches des réalités expérimentales ou technologiques et des applications pratiques.

D'une manière générale, l'évaluation des savoir-faire expérimentaux est une nécessité compte tenu des objectifs.

Les connaissances exigibles sont strictement limitées par le programme et ses commentaires.

## PROGRAMME DE CHIMIE DE 2<sup>ème</sup> ANNEE DE LA VOIE PHYSIQUE CHIMIE (PC)

### Programme

### Commentaires

## I. THERMODYNAMIQUE

### I.1 Définition des fonctions d'état $G$ et $F$

Enthalpie libre  $G$  et énergie libre  $F$ .  
Identités thermodynamiques concernant  $dH$ ,  $dF$  et  $dG$ .  
Relation de Gibbs-Helmholtz.

Cette partie est développée en liaison avec le programme de physique.

On rappelle l'identité  $dU = TdS - PdV$  pour un fluide homogène dans un système fermé de composition fixe sans travail de forces autres que celles de pression extérieure.

### I.2 Notion de potentiel chimique

Définition du potentiel chimique d'un corps pur à partir de la fonction  $G$ .

Expression de la différentielle de l'enthalpie libre en fonction des variables température, pression et quantité de matière.

Variations du potentiel chimique d'un corps pur avec la pression et la température.

Expression du potentiel chimique d'un composé pur.

La notion d'état standard est introduite à cette occasion : il y a un état standard pour chaque valeur de la température.

Grandeurs molaires partielles.

On peut donner l'exemple des volumes molaires partiels.

Définition du potentiel chimique pour un constituant dans un mélange homogène ou hétérogène.

Expression  $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$

Relation  $G = \sum n_i \mu_i$

Relation de Gibbs-Duhem.

Expression du potentiel chimique :

- pour un gaz parfait en mélange idéal,
- pour un constituant d'un mélange condensé idéal,
- pour un constituant soluté d'une solution très diluée.

Dans le cas des mélanges, l'expression du potentiel chimique est admise.

Les lois de Raoult et de Henry sont présentées comme des résultats expérimentaux.

Notions d'activité, de coefficient d'activité, de fugacité et de coefficient de fugacité.

Les notions d'activité, de coefficient d'activité, de fugacité et de coefficient de fugacité seront présentées à l'occasion de l'étude des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires d'espèces moléculaires.

Aucune épreuve d'évaluation ne peut porter sur la connaissance des notions d'activité, de coefficient d'activité, de fugacité et de coefficient de fugacité.

## Programme

## Commentaires

### I.3 Grandeurs de réaction

Grandeurs standard de réaction : enthalpie, entropie et enthalpie libre standard de réaction ; relation entre ces grandeurs.

Enthalpie standard et enthalpie libre standard de formation.

Entropie molaire standard  $S_m^0$ .

Capacité thermique molaire standard à pression constante  $C_{p,m}^0$ .

Variation de  $\Delta_r H^0$ ,  $\Delta_r S^0$  et  $\Delta_r G^0$  avec la température.

Influence de la température sur les grandeurs standard de réaction ; approximation d'Ellingham.

On note  $\Delta_r Z$  la grandeur de réaction associée à la fonction d'état  $Z$ .

### I.4 Équilibres chimiques

Affinité chimique d'un système : définition, sens d'évolution possible d'un système.

Définition et expression de la constante d'équilibre thermodynamique  $K^0$ .

Expression de l'affinité chimique en fonction de la constante d'équilibre et du produit  $Q$ .

Variance, facteurs d'équilibre ( $P$ ,  $T$ ,  $x_i$ ).

Variation de la constante d'équilibre avec la température ; relation de Van 't Hoff.

Énoncé des lois de déplacement des équilibres : influence de la température, de la pression, de l'introduction d'un constituant actif et d'un constituant inactif.

Par définition de  $K^0$ ,  $\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$ .

On peut se limiter à la relation :  
 $A = A^0 - RT \ln Q$ .

On démontre la relation de Gibbs du calcul de la variance.

Les démonstrations des lois de déplacements d'équilibre sont limitées à l'influence de  $T$  et de  $P$  pour les systèmes fermés.

Les cas de rupture d'équilibre sont évoqués en exercice

### I.5 Équilibres de phases dans le cas des mélanges binaires

Équilibres liquide/vapeur, étude isobare et étude isotherme, miscibilité totale ou nulle à l'état liquide.

Équilibres solide/liquide, étude isobare, miscibilité totale à l'état liquide, totale ou nulle à l'état solide, eutectiques ; notion de composé défini.

Théorème des moments chimiques.

On présente les cas d'azéotropie et d'hétéroazéotropie.

**Cette étude est complétée en travaux pratiques par celle de la distillation, de l'hydrodistillation ou de l'entraînement à la vapeur d'eau.**

Les cas de la miscibilité partielle à l'état solide se limitent à la lecture de diagrammes. Celle-ci est abordée à l'occasion d'exercices.

La lecture des diagrammes binaires comportant des composés définis à fusion non congruente et/ou des variétés allotropiques est hors programme.

Le théorème des moments chimiques n'est exigible que dans le cas d'équilibres diphasés.

## II- CHIMIE ORGANIQUE ET SPECTROSCOPIE

### Préambule

Les notions de contrôle cinétique et de contrôle thermodynamique d'une réaction chimique sont introduites à partir d'exemples.

L'interprétation de la réactivité à l'aide des orbitales frontières est strictement limitée aux réactions repérées par un astérisque dans les paragraphes II.3. et II.6.

### II. 1. Notions de spectroscopie IR et RMN ; détermination de structures.

Les connaissances contenues dans ce paragraphe ne peuvent en aucun cas faire l'objet d'une épreuve d'évaluation à l'écrit comme à l'oral.

Les méthodes présentées doivent être considérées comme des outils indispensables à la détermination des structures moléculaires et sont utilisées tout au long de l'année. Des tables de données (fréquences IR, déplacements chimiques en RMN) sont utilisées pour la détermination de structures simples.

#### Programme

#### Commentaires

Principe de la spectroscopie IR : notions qualitatives élémentaires sur les modes normaux de vibration moléculaire.

Les bandes caractéristiques des principaux groupes fonctionnels sont présentées.

Principe de la spectroscopie RMN du proton : notion de déplacement chimique du proton, couplage spin-spin, constante de couplage, intégration.

L'existence du spin nucléaire est admise. On se limite à introduire la RMN comme l'interaction de moments magnétiques classiques avec le champ magnétique externe imposé.

Les équations de Bloch et la précession de Larmor sont strictement hors programme.

Toute notion de diastéréotopie est hors programme.

On se limite à la RMN du proton et aux couplages du premier ordre  $A_m X_p$  et  $AM_m X_p$  ; toute dérive théorique et/ou calculatoire est exclue.

Aucune valeur caractéristique de déplacement chimique ou de constante de couplage n'est exigible.

### II. 2. Organométalliques

Les propriétés des organomagnésiens mixtes ont été vues en première année et seront revues dans le cadre de l'étude des aldéhydes et des cétones.

Les propriétés d'autres organométalliques sont abordées dans le même cadre.

**Programme**

**Commentaires**

**II. 3. Alcènes**

<p>*Théorie de Hückel simple : Orbitales Moléculaires (OM) de l'éthène (éthylène), description des systèmes conjugués, application au buta-1,3-diène.</p>	<p>Aucun calcul ne peut être exigé.                  La construction et l'utilisation des déterminants séculaires ne peuvent faire l'objet d'une question tant à l'écrit qu'à l'oral.                  Les résultats des calculs de Hückel sont donnés : les élèves doivent savoir les utiliser pour interpréter les résultats classiques de réactivité nucléophile des alcènes.                  L'approximation des orbitales frontières est introduite à cette occasion.</p>
<p>Hydrogénation avec catalyse hétérogène.</p>	<p>Une représentation schématique du mécanisme est donnée uniquement dans le cas de la <i>syn</i>-hydrogénation. Le cas de la stéréochimie <i>anti</i> n'est pas abordé.                  L'hydrogénation partielle des alcynes est signalée.</p>
<p>Époxydation par un peroxyacide .                  Hydrolyses des époxydes :                  - en milieu acide ;                  - en milieu basique.</p>	<p>Le mécanisme est hors programme.                  Dans les deux cas on indique un schéma mécanistique.</p> <p>La régiosélectivité n'est pas abordée dans le cas de l'ouverture en milieu acide.</p>
<p><i>Syn</i>-dihydroxylation par le tétraoxyde d'osmium.</p>	<p>Le mécanisme est hors programme.                  On signale que le diol obtenu peut-être coupé par l'ion périodate</p>
<p>Obtention d'un alcool primaire par hydroboration d'un alcène terminal.</p>	<p>On présente un schéma mécanistique.</p>
<p>Ozonolyse.</p>	<p>On rappelle les résultats vus en première année.</p>
<p>*Réaction de Diels-Alder : mécanisme, interactions frontalières.</p>	<p>Les règles de Woodward-Hoffman sont hors programme.</p>

**II. 4. Hydrocarbures aromatiques**

<p>Aromaticité.                  Structure géométrique et électronique du benzène.</p>	<p>On se limite à indiquer que l'aromaticité correspond à l'existence de <math>4n+2</math> électrons complètement délocalisés sur un cycle plan.                  Les OM des aromatiques sont hors programme.</p>
<p>Substitution électrophile aromatique : mécanisme général, alkylation, acylation, nitration et halogénéation.</p>	<p>Le mécanisme est présenté dans le cas de l'alkylation et de l'acylation, les autres cas ne donnent lieu à aucun développement particulier.</p>
<p>Interprétation de l'orientation d'une seconde substitution dans le cas de l'anisole et du nitrobenzène.</p>	<p>La vitesse relative et la régiosélectivité de ces deux réactions sont interprétées par l'écriture de formules mésomères de l'intermédiaire de Wheland.</p>
<p>Généralisation : orientation d'une seconde substitution sur un dérivé monosubstitué du benzène (règles de Hølemann).</p>	<p>On présente un énoncé sans justification nouvelle.</p>

## II. 5. Amines

Les propriétés nucléophiles des amines ont été vues en première année et sont rappelées à l'occasion d'exercices. La synthèse des amides est étudiée en II.7.

Programme	Commentaires
<p><b>II. 6. Aldéhydes et cétones</b> Préparation par oxydation des alcools.</p> <p>*Additions nucléophiles :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- acétalisation en milieu acide (mécanisme) ;</li> <li>- réduction par le tétrahydroborate de sodium (<math>\text{NaBH}_4</math>), addition d'organomagnésiens mixtes (<math>\text{RMgX}</math>).</li> </ul> <p>Notion de tautomérie : équilibre cétone-énol et aldéhyde-énol.</p> <p>Réaction en <math>\alpha</math> du groupe carbonyle : formation de l'ion énolate. Généralisation : obtention d'un carbanion en <math>\alpha</math> d'un groupe <math>\pi</math>-attracteur.</p> <p>*Réactions de l'ion énolate : -aldolisation (mécanisme) ; -crotonisation (mécanisme en milieu acide, <math>\text{E1}</math> ou <math>\text{E2}</math> ; et en milieu basique, <math>\text{E1cb}</math>).</p> <p>C-alkylation (mécanisme).</p> <p>Addition conjuguée sur les <math>\alpha</math>-étones : action des organolithiens, des organomagnésiens mixtes et des dialkylcuprates de lithium (<math>\text{R}_2\text{CuLi}</math>).</p> <p>Réaction de Wittig.</p>	<p>La réactivité électrophile du groupe carbonyle est présentée à l'aide de la théorie de Hückel dont les résultats sont donnés.</p> <p>La notion de protection d'un groupe fonctionnel est abordée à propos de l'acétalisation. Un schéma réactionnel simplifié est donné pour les réactions avec <math>\text{NaBH}_4</math> et <math>\text{RMgX}</math>.</p> <p>L'utilisation des amidures est signalée.</p> <p>On se limite à justifier la nucléophilie du carbone de l'énolate en donnant aux étudiants les orbitales frontières de ce dernier</p> <p>La préparation des dérivés lithiés et toute justification de la régiosélectivité sont strictement hors programme.</p> <p>Cette réaction est seulement présentée comme un outil de synthèse. La stéréochimie de la réaction est hors programme.</p>
<p><b>II. 7. Acides carboxyliques et dérivés</b></p> <p>Synthèse des esters :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- à partir des acides carboxyliques et des alcools (mécanisme) ;</li> <li>- par réaction des alcools avec un chlorure d'acyle ou un anhydride d'acide (notion d'activation de la fonction acide).</li> </ul> <p>Synthèse des amides par réactions d'amines primaires ou secondaires avec un chlorure d'acyle ou un anhydride d'acide, mécanisme.</p>	<p>L'acidité relative des acides carboxyliques en solution aqueuse est hors programme.</p> <p>Le mécanisme n'est présenté que pour les alcools primaires. On donne les bilans de préparation des chlorures d'acyles à partir des acides carboxyliques.</p> <p>On mentionne l'existence de la liaison peptidique.</p>

Programme	Commentaires
Saponification des esters, mécanisme.	Le mécanisme est hors programme.
Hydrolyse des nitriles et des amides.	Le mécanisme est hors programme.
Réduction des esters en alcool primaire par le tétrahydroaluminate de lithium.	
Synthèse malonique.	Le mécanisme de la décarboxylation en milieu acide est indiqué.

### III. Matériaux

#### III.1. Structure et organisation de la matière condensée

L'objectif est d'étudier quelques propriétés (nombre de motifs par maille, coordinence, masse volumique, compacité) de structures cristallines simples. On utilise des modèles cristallins ou des représentations obtenues à l'aide de l'outil informatique. On signale que la structure cristalline parfaite est un cas particulier de l'état solide.

##### 1. Systèmes cristallins et cohésion dans les cristaux

État solide : état amorphe, état cristallin. Modèle du cristal parfait.

Ce paragraphe est une introduction. On présente la structure cristalline comme un cas particulier de l'état solide.

Définitions élémentaires sur la structure cristalline : réseau, nœud, maille et motif.

Les réseaux de Bravais ne sont pas au programme.

Systèmes cristallins. Population (nombre de motifs) d'une maille conventionnelle, coordinence, masse volumique et compacité.

Ces notions, introduites avec le minimum de formalisme, sont illustrées au travers des exemples qui suivent.

##### 2. Empilements compacts de sphères identiques

Arrangements {AB} hexagonal compact et {ABC} cubique à faces centrées.

Pour le système hexagonal, on étudie la maille décrite par un prisme droit à base losange.

Sites tétraédriques et octaédriques dans l'assemblage cubique à faces centrées.

Le calcul des dimensions des sites n'est exigible que dans la structure cubique à faces centrées. On peut utiliser un logiciel pour visualiser les sites dans des systèmes plus complexes.

##### 3. Principaux types de cristaux

La classification entre cristaux métalliques, ioniques, covalents et moléculaires est reliée brièvement à la nature de la liaison chimique et à quelques propriétés physiques des solides correspondants sans qu'aucune étude systématique ne soit effectuée à ce sujet.

##### 3.1 Cristaux métalliques

Cristaux compacts (structures cubique compacte et hexagonale compacte) et non compacts (structure cubique centrée).

On étudie en travaux dirigés des exemples d'alliage d'insertion ou de substitution.

Notion de variétés allotropiques.

Caractéristiques physiques macroscopiques de la liaison métallique.

On mentionne les propriétés thermiques et électriques des métaux.

Programme	Commentaires
<b>3.2 Cristaux ioniques</b> Description de quatre types de structures dérivées des systèmes cubiques : les types CsCl, NaCl, ZnS (blende) et CaF <sub>2</sub> .  Définition de la coordinence de l'anion (par rapport au cation) et de la coordinence du cation (par rapport à l'anion). Relations entre le type structural, la coordinence et les rayons ioniques dans le cas des composés de stœchiométrie 1-1.	On peut décrire une structure ionique de la manière suivante : les cations viennent occuper des sites du réseau cubique, les anions occupant les nœuds, ou réciproquement.  On explique que la stabilité de la structure tend à rendre les anions tangents aux cations mais que les ions ne s'interpénètrent pas.
<b>3.3 Cristaux covalents</b> Diamant. Graphite.	On se limite, ici, à une description structurale.
<b>3.4 Cristaux moléculaires</b> Glace (type diamant).	La glace de type diamant est le seul modèle décrit. On signale l'existence d'autres cristaux moléculaires dans lesquels les forces de Van der Waals interviennent.

### III.2 Matériaux métalliques

Lors de l'évaluation, on fournit aux candidats les données thermodynamiques et cinétiques nécessaires pour l'interprétation des phénomènes.  
On utilise les courbes intensité-potentiel sans faire appel à la théorie cinétique des réactions électrochimiques.  
Lors de l'étude de la corrosion, il est intéressant de montrer, sur quelques exemples très simples, comment on choisit un matériau en fonction des besoins (propriétés d'usage).

Programme	Commentaires
<b>1. Étude de quelques principes d'élaboration des métaux</b>  Construction et utilisation des diagrammes d'Ellingham : application au grillage et à la pyrométallurgie.	On ne développe pas la technologie des fours de type haut-fourneau. Les exemples présentés peuvent être choisis dans la métallurgie du zinc.

Programme	Commentaires
Construction et utilisation des diagrammes potentiel-pH : application à l'hydrométallurgie (lixiviation, purification, cémentation).	Cette étude est développée autour des diagrammes potentiels-pH du zinc, du cuivre et du fer. On insiste plus sur l'utilisation des diagrammes que sur leur construction.
Utilisation des courbes intensité-potential : application à la préparation du zinc par électrolyse.	On signale l'existence de courants limites de diffusion. Les connaissances contenues dans cette partie ne peuvent faire l'objet d'aucune épreuve d'évaluation.
<b>2. Phénomènes de corrosion</b> Utilisation du zinc pour la protection contre la corrosion du fer.	Cette étude est l'occasion de traiter de la corrosion humide du zinc et du fer en s'aidant des diagrammes potentiel-pH et des courbes intensité-potential. On présente diverses applications (galvanisation, anodes sacrificielles, électrozingage).

### III.3. Matériaux polymères organiques.

Cet enseignement a pour objectif d'introduire un ensemble de notions relatives à la structure des macromolécules organiques, à leur synthèse et aux propriétés caractéristiques des matériaux polymères. Les deux grandes catégories de réactions de polymérisation sont présentées. Par la suite, deux types de polymérisations en chaîne sont développés et la polymérisation par étapes est abordée en se limitant, pour l'essentiel, au cas de monomères bifonctionnels. Des exemples de polymères courants ainsi préparés sont donnés. Les propriétés physiques et physico-chimiques les plus marquantes des matériaux polymères sont évoquées et interprétées par les spécificités des macromolécules. Les polymérisations de type Ziegler-Natta ou mettant en jeu des métallocènes sont hors programme.

Programme	Commentaires
<b>1. Généralités sur les polymères</b> Structure chimique des macromolécules organiques. Définitions de base permettant de décrire cette structure : unité de répétition, degré de polymérisation, chaînes linéaires, ramifiées ou réticulées.	Les macromolécules peuvent être présentées comme un cas asymptotique des molécules organiques. Les exemples peuvent être pris dans divers domaines : macromolécules naturelles ou synthétiques.
Notion qualitative de polymolécularité.	Cette notion, qui sera développée ultérieurement, permet de montrer, au cas par cas, que le produit est constitué de molécules qui n'ont pas toutes la même taille.
Définitions : notions de transition vitreuse, semi-cristallinité des polymères, état vitreux, état caoutchoutique.	Ces notions sont abordées de façon purement phénoménologique. La température de transition vitreuse, $T_g$ est présentée comme la température à partir de laquelle le polymère linéaire peut s'écouler. La présence de domaines semi-cristallins éventuels est présentée comme un frein à la mise en forme (qui ne peut intervenir qu'au-dessus de la température de fusion $T_f > T_g$ ). Les théories de la transition vitreuse et de la cristallisation sont hors programme.

Programme	Commentaires
<b>2. Polymérisations par étapes</b> Généralités : fonctions réactives et fonctionnalité.	Cette étude s'appuie sur l'exemple d'un polyester, le polyéthylène-téréphtalate (PET) et d'un polyamide (nylon 6-6). L'influence de la fonctionnalité des monomères sur le type de structure obtenue, linéaire, ramifiée ou réticulée est discutée.
Mécanisme général.	Cas simple de la polymérisation de deux monomères bifonctionnels AA + BB. On mentionne la possibilité d'obtenir des structures tridimensionnelles à partir de monomères à trois sites réactionnels (exemple des résines glycérophthaliques).
<b>3. Polymérisations en chaîne</b> Généralités : notion de centres actifs ; deux types de polymérisation en chaîne : polymérisations radicalaires et polymérisations ioniques.	On prend, comme exemples de polymérisation, les synthèses du polystyrène (PS) et du polyéthylène (PE). Les procédés de fabrication sont hors programme. La polymérisation cationique, dont on mentionne l'existence, ne fait l'objet d'aucun développement.
Polymérisation radicalaire : mécanisme général simplifié, vitesse globale de polymérisation, ordres de réaction par rapport à l'amorceur et au monomère.	La terminologie suivante est adoptée : amorçage, propagation et terminaison. L'existence de réactions de transfert peut être mentionnée mais, par souci de simplicité, elles ne sont pas prises en compte dans la cinétique.
Polymérisation anionique : monomères concernés, mécanisme général, vitesse globale de polymérisation, notion de polymères « vivants ».	On souligne le caractère sélectif de la polymérisation anionique qui s'applique à des monomères particuliers. Seul le mécanisme global est présenté dans le cas où les réactions de terminaison sont négligeables. Le mécanisme détaillé impliquant les différentes espèces réactives (paires d'ions et ions libres) est hors programme.
Structure moléculaire des polymères en chaîne :	On souligne, en s'appuyant sur des exemples, quelques conséquences des isoméries sur les propriétés des matériaux polymères. Des exemples peuvent illustrer l'importance de ces notions :
- tacticité ;	- tacticité dans le PS (influence sur $T_g$ et sur la cristallinité),
- isoméries.	- polymérisation 1-2, 3-4 et 1-4 (cis et trans) de l'isoprène.
Principales différences des produits issus des deux types de polymérisation : polymolécularité, caractère « vivant », importance des réactions de transfert.	On indique la faible polymolécularité en anionique et la polymolécularité voisine de 2 en polymérisations radicalaire et par étapes.
<b>4. Diversification des architectures</b> Copolycondensation. Copolymérisation en chaîne (copolymère statistique, copolymère à blocs, influence des rapports de réactivité). Réactions de réticulation.	La discussion est orientée vers l'effet sur les copolymères de différences de réactivité entre les différents monomères en présence. L'intérêt d'effectuer des greffages ou des réticulations sur des chaînes préformées est esquissé au travers de quelques exemples : polymères en peigne, ABS, caoutchouc réticulé et polyester insaturé.

## Programme

## Commentaires

### 5. Relations structure-propriétés

Conformations d'une chaîne flexible isolée dans le vide, notion de pelote statistique.

L'extension du résultat au cas des polymères en masse est purement qualitative. On introduit les notions d'interpénétration de pelotes et d'enchevêtrement. Toute étude thermodynamique quantitative est hors programme.

Solubilité et gonflement, influence de l'architecture.

L'idée à retenir est l'effet des interactions solvant-polymère, limité au phénomène de gonflement soit par une qualité de solvant insuffisante, soit par la présence d'un réseau tridimensionnel. La présentation de la théorie thermodynamique de Flory est hors programme.

Propriétés mécaniques dans les trois cas suivants :

- matériaux thermoplastiques,
- matériaux thermodurcissables,
- élastomères.

La lecture de diagrammes représentant l'influence de la température sur le module d'Young permet de montrer que les propriétés mécaniques sont étroitement liées à la structure moléculaire du polymère.

## Travaux pratiques

### Préambule

Pour que les étudiants puissent atteindre un bon niveau de connaissance et de savoir-faire expérimentaux, il convient que les sujets de travaux pratiques proposés leur permettent d'acquérir une bonne maîtrise des appareils, des méthodes et des phénomènes au programme et les habituent à les mettre en oeuvre, en faisant preuve d'initiative et d'esprit critique. Les étudiants seront amenés à modéliser le phénomène par une série d'hypothèses, de vérifications expérimentales qui exigent initiative, savoir-faire, rigueur et honnêteté intellectuelle. On doit s'efforcer de développer une bonne faculté d'adaptation à un problème qui peut être nouveau, à condition qu'il soit présenté de façon progressive. La nouveauté peut résider dans le phénomène étudié, dans la méthode particulière ou l'appareillage. Dans ce cadre, la séance doit comporter non seulement la manipulation proprement dite, mais aussi des temps de réflexion, de construction intellectuelle, de retour, d'échanges avec le professeur ou l'examineur.

L'utilisation d'un ordinateur, soit pour l'acquisition et le traitement de données expérimentales, soit pour comparer les résultats des mesures aux données théoriques évite des calculs fastidieux et favorise la représentation graphique des résultats. On peut ainsi multiplier les manipulations en faisant varier les conditions d'expérimentation, montrer l'influence des paramètres pertinents et renforcer ainsi le lien entre les modèles mis en jeu par la théorie et les travaux expérimentaux.

La méthode de régression linéaire est exploitée sur ordinateur ou calculatrice.

L'utilisation de logiciels de simulation permet de compléter les études expérimentales. Cette simulation n'a de sens que si elle est confrontée à l'expérience.

Les séances de travaux pratiques sont établies à partir de la liste in fine. Elles doivent permettre d'évaluer, non seulement le savoir-faire de l'étudiant mais aussi son sens critique, son initiative et son comportement devant les réalités expérimentales. Il peut être proposé d'utiliser un ordinateur en tant qu'assistant ; une procédure simple étant clairement indiquée, aucune connaissance préalable du matériel informatique et des logiciels ne doit être requise de façon à ce que la séance conserve le but unique d'évaluer les capacités en chimie.

Les étudiants ne sont pas censés connaître des méthodes et des appareils autres que ceux figurant dans la liste donnée ci-après. En ce qui concerne les appareils, on ne pourra exiger des étudiants qu'ils ne connaissent plus que leur principe sommaire de fonctionnement.

Par l'importance donnée à ces séances, on souhaite, en particulier, continuer à améliorer dans l'esprit des étudiants, la relation qu'ils ont à faire entre le cours et les travaux pratiques et leur donner le goût des sciences expérimentales, même s'ils n'en découvrent, à ce stade, que quelques-unes des méthodes.

### Thèmes et méthodes

Présentation des règles de sécurité au laboratoire.

Vérification de la loi de Beer-Lambert.

Méthodes de titrages volumétriques à l'aide d'indicateurs de fin de réaction.

Tracé et exploitation de courbes de titrage par pH-métrie, conductimétrie et potentiométrie.

Détermination de constantes thermodynamiques en solution aqueuse : constante d'acidité, produit de solubilité, constante de dissociation ou de formation d'un complexe, potentiel standard d'oxydoréduction.

Etude d'une cinétique chimique : recherche de l'ordre d'une réaction et détermination de la constante de vitesse ; influence de la température.

Utilisation de modèles moléculaires et cristallins.

Techniques de la chimie organique :

- préparations simples ;
- séparation et caractérisation par chromatographie sur couches minces ;
- extraction par lavage et décantation ;
- recristallisation et prise de point de fusion ;
- distillation sous pression atmosphérique ;
- hydrodistillation ou entraînement à la vapeur d'eau.

Détermination d'enthalpies de réaction.

Certaines séances de travaux pratiques feront appel à l'utilisation de l'outil informatique :

- pour la saisie et le traitement de données ;
- pour la simulation (thermodynamique, cinétique, spectres IR et RMN) ;
- pour la modélisation moléculaire et la cristallographie.

Utilisation de banques de données.

### Liste de matériel nécessaire au fonctionnement des activités expérimentales

Les installations doivent comporter le matériel collectif de sécurité : douche, couverture anti-feu, extincteur, système de lavage des yeux .....

\*Hottes aspirantes ou sorbonnes.

Lunettes, gants, poires d'aspiration.

\*Balance électronique.

\*Spectrophotomètre UV-visible interfaçable.

Verrerie usuelle : burette, fiole jaugée, pipettes.

\*Agitateur magnétique.

\*pH-mètre, \*conductimètre, \*potentiomètre (interfaçables).

\*Électrodes (de référence et de mesure).

Capteurs de température et de pression.

\*Cellule de conductimétrie.

\*Bain thermostaté.

Modèles moléculaires et cristallins.

Poste de chimie organique : chauffage électrique, agitateur magnétique chauffant, réacteur à cols rodés, ampoule de coulée, ampoule à décanter, réfrigérant, trompe à eau, matériels de filtration, évaporateur rotatif.

Montage de distillation sous pression atmosphérique.

Matériel de chromatographie sur couches minces.

\*Banc Kofler ou appareil à point de fusion (à tube capillaire).

\*Réfractomètre.

\*Etuve.

\*Ordinateur et imprimante.

Logiciels : de saisie et de traitement de données, de simulation (IR, thermodynamique et cinétique), banque de données informatisées.

Handbooks et Usuels de chimie et de physique.

Tables de fréquences infra-rouge.

Collection de spectres infra-rouge.

**(\*) signalent les appareils ou les capteurs dont le principe de fonctionnement n'a pas à être connu de façon approfondie par les étudiants.**