

PROGRAMMES DE PHYSIQUE–CHIMIE BCPST

PHYSIQUE BCPST Deuxième année

A - THERMODYNAMIQUE

I) Potentiels thermodynamiques

Définitions des fonctions d'état d'un fluide : énergie interne, enthalpie, énergie libre, enthalpie libre.

On montrera le lien qu'introduit la transformation de Legendre entre les 4 fonctions $U(V, S)$, $H(P, S)$, $F(V, T)$ et

$G(P, T)$. On établira les relations de Gibbs-Helmholtz.

Systèmes thermodynamiques multivariants, notion de variables conjuguées.

Potentiels thermodynamiques. Condition d'équilibre. Evolution spontanée d'un système fermé à température et

volume constants ou à pression et température constantes.

Toutes les implications sur le signe de certains coefficients calorimétriques sont hors programme.

II) Propriétés thermodynamiques de la matière

1. Systèmes monophasés divariants

Relations de Clapeyron.

Détente de Joule-Thomson.

2. Grandeurs molaires partielles

Définitions.

On illustrera cette notion par un exemple de volumes molaires partiels.

Notion de potentiel chimique.

On signalera la relation de Gibbs-Duhem

Relation d'Euler : expression des fonctions d'état.

3. Potentiel chimique

On établira celui du Gaz Parfait. Les autres seront admis sans démonstration.

Potentiel chimique du Gaz Parfait.

Potentiel chimique du mélange idéal de gaz parfaits.

Potentiel chimique du corps pur.

Généralisation au cas des solutions.

4. Changement d'état des corps purs

Enthalpie de changement de phase.

On montrera que les changements d'état peuvent être interprétés dans le cadre du proche équilibre.

Démonstration de la formule de Clapeyron.

Application au bilan entropique.

5. Diagramme d'équilibre binaire

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

On explicitera qualitativement le passage au diagramme isobare.

Lecture des diagrammes d'équilibre dans les cas suivants :

- * Equilibre liquide-vapeur isobare pour un mélange binaire homogène en phase liquide.
- * Equilibre solide-liquide concernant les deux seuls cas suivants :
 - miscibilité totale à l'état solide et à l'état liquide.
 - immiscibilité totale à l'état solide, miscibilité totale à l'état liquide (point d'eutexie).

III) Théorie élémentaire des phénomènes de transport

On se limitera à des problèmes unidimensionnels, éventuellement à symétrie cylindrique ou sphérique. On exclura tout phénomène de couplage. L'autodiffusion et la diffusion mutuelle sont hors programme.

1. Diffusion

Loi de Fick

2. Conduction électrique

Loi d'Ohm

3. Conduction thermique

Loi de Fourier

On établira le bilan entropique d'un barreau homogène en contact avec deux thermostats, dans un état stationnaire.

B - ELECTROCINETIQUE

I) Régime transitoire

1. Réponse d'un circuit RLC série à un échelon de tension.

2. Passage du régime transitoire au régime sinusoïdal forcé dans le cas d'un circuit RC ou RL.

II) Régime sinusoïdal forcé

On ne considérera que les courants monophasés.

1. Notation complexe et sa représentation géométrique

Impédance. Impédance complexe.

Définitions des valeurs efficaces de la puissance.

Tout autre développement sur la puissance est hors programme.

2. Fonction de transfert

Filtres passifs simples utilisant uniquement des dipôles R et C : filtre passe-bas, filtre passe-haut, filtre passe-bande.

On se limitera à l'étude du gain et du déphasage en tension.

Le diagramme de Bode et la notion de dB sont hors programme.

III) Circuits actifs utilisant l'amplificateur opérationnel idéal dans son régime linéaire

Impédance d'entrée, impédance de sortie d'un montage suiveur, amplificateur inverseur, amplificateur non inverseur.

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

Toute utilisation du régime non linéaire est hors programme.

C - OPTIQUE ONDULATOIRE

1. Interférences non localisées en lumière monochromatique

Le dispositif des trous d'Young sera utilisé comme modèle pour l'étude théorique.

La connaissance d'aucun autre dispositif n'est exigible.

Toute étude générale de la cohérence ainsi que l'étude de la localisation des franges sont hors programme.

2. Diffraction à l'infini par un réseau plan

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

Spectroscope à réseau.

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

3. Mise en évidence expérimentale de la polarisation rectiligne de la lumière

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

Loi de Malus.

Polarisation rotatoire. Loi de Biot.

Relation pour un soluté entre l'angle, le pouvoir rotatoire spécifique, l'épaisseur traversée et la concentration.

Influence de la longueur d'onde.

Dispersion rotatoire.

Relation pour un solide entre l'angle, le pouvoir rotatoire spécifique et l'épaisseur traversée.

Le polarimètre de Laurent est hors programme.

D - MECANIQUE DES FLUIDES

On insistera sur l'aspect physique de la matière en présentant aussi souvent que possible des cas concrets ou des expériences en limitant au maximum le formalisme mathématique.

L'étude portera sur les écoulements des fluides incompressibles, isothermes avec et sans viscosité dynamique.

Seule la connaissance de l'opérateur gradient de fonction scalaire est exigible. Les autres opérateurs, les relations entre opérateurs, l'opérateur dérivée convective sont hors programme.

On se limitera aux cas unidirectionnels bidimensionnels.

I) Modèle de fluide continu

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

II) Statique des fluides

Pression dans un fluide ; propriétés de la pression ; résultante des forces de pression.

On se limitera à un élément de paroi plane.

La détermination du point d'application est hors programme.

On supposera le fluide en équilibre dans un référentiel galiléen, à température uniforme, dans un champ de pesanteur uniforme.

Equation de la statique des fluides.
Théorème d'Archimède.

III) Cinématique des fluides

Description d'un fluide en mouvement ; champ des vitesses.

On adoptera la description eulérienne du champ de vitesses dans un fluide. La description lagrangienne ne sera

pas présentée.

Définition d'un écoulement permanent, transitoire, unidirectionnel.

Les écoulements à potentiels des vitesses sont hors programme.

Ligne et tubes de courant.

Accélération d'une particule fluide.

Flux de masse.

Equation de la conservation de la masse.

On ramènera l'équation de conservation de la masse à celle d'un débit volume à travers une section transversale

droite.

On distinguera dérivée sur place et dérivée convective.

IV) Dynamique des fluides parfaits

Transport de quantité de mouvement par convection. Equation de conservation de la quantité de mouvement :

théorème d'Euler.

Equation d'Euler.

On présentera cette équation dans un repère orthonormé dont l'axe vertical sera orienté suivant la direction ascendante.

La démonstration sera faite dans le cadre strict d'un écoulement permanent et irrotationnel.

Relation de Bernouilli. Charge en un point.

La démonstration sera faite à partir de la conservation de l'énergie.

Applications : le venturi et la mesure des débits, le tube de Pitot et la mesure des vitesses en un point d'un liquide.

V) Viscosité des fluides newtoniens et conséquences

Mise en évidence expérimentale de la viscosité des fluides. Relation entre contrainte dues à la viscosité et

champ des vitesses.

Viscosité dynamique.

Transport de quantité de mouvement par diffusion.

On introduira la viscosité cinématique comme le coefficient de diffusion de la quantité de mouvement.

Écoulement de Poiseuille dans un tube cylindrique de section circulaire. Conséquences : loi de Poiseuille, perte

de charge, mesure des viscosités.

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

Nombre de Reynolds.

On introduira le nombre de Reynolds d'un point de vue physique, d'une part en comparant le transport

convectif

de quantité de mouvement au transport diffusif, d'autre part en comparant les temps caractéristiques de convection et de diffusion.

Description qualitative des différents régimes d'écoulement suivant les valeurs du nombre de Reynolds.

Toute notion relative aux écoulements turbulents est exclue du programme.

VI) Ecoulements à nombre de Reynolds petit devant 1 (écoulements rampants)

Propriétés des écoulements rampants : linéarité, réversibilité hydrodynamique, proportionnalité des forces de frottement à la vitesse.

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

interprétation à partir de l'écoulement de Poiseuille.

Force de résistance exercée sur une particule sphérique rigide en mouvement de translation uniforme dans un

fluide ; loi de Stokes ; application à la sédimentation et aux mesures de viscosité.

La loi de Stokes sera admise sans démonstration. On insistera sur les conditions de sa validité (écoulement rampants, sphère placée loin de toute paroi).

CHIMIE BCPST Deuxième année

A - THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

1 - Etat standard

Grandeurs thermodynamiques standards.

Ce paragraphe ne pourra en aucun cas faire l'objet d'une question de cours, à l'écrit comme à l'oral.

On donnera les conventions dans les cas suivants :

- corps pur, gaz, liquide, solide ;

- solution diluée : on signalera la convention utilisée en énergétique biologique $\Delta_r G'^{\circ}$ à $pH = 7$

2 - Enthalpie de réaction

On définira l'enthalpie de réaction par

On écrira la relation entre la quantité de chaleur reçue par le système réagissant à pression et température constantes, l'enthalpie de réaction et l'avancement de la réaction.

La chaleur de réaction à volume constant et la loi de Kirchhoff sont hors programme.

Enthalpie de formation

3 - Système à l'équilibre chimique

Les relations doivent être démontrées.

Règle des phases. Variance.

Constante thermodynamique d'équilibre.

Formule de Van't Hoff.

4 - Système proche de l'équilibre

Affinité chimique.

Variation de l'enthalpie libre d'une réaction chimique à pression et température constantes.

Lois de déplacement des équilibres.

Bilan entropique pour un avancement élémentaire : taux de production d'entropie.

B - TRANSFERTS D'ELECTRONS EN SOLUTION AQUEUSE

Couples oxydo-réducteurs

Potentiel d'électrode, potentiel d'oxydo-réduction ; formule de Nernst.

On admettra la formule de Nernst sans démonstration.

Application : mesure du pH ; courbes de titrage oxydo-réducteur ; lecture de diagrammes potentiel-pH.

La construction complète d'un diagramme potentiel-pH n'est pas au programme.

Les diagrammes potentiel-pH seront utilisés pour la prédiction des réactions thermodynamiquement possibles. A propos de la stabilité des solutions aqueuses des couples étudiés, on signalera que la thermodynamique, seule prise en compte par la formule de Nernst, ne peut interpréter des phénomènes conditionnés par la cinétique ; ceci ne fera l'objet d'aucune question.

On ne décrira ni les phénomènes de membrane, ni ceux intervenant dans le fonctionnement de l'électrode de verre. On présentera le couple $NADH/NAD^+$.

C - CHIMIE DE COORDINATION

Les exemples seront choisis dans la chimie du fer et dans celle du zinc.

1 - Définitions

Composés de coordination.

La liaison en retour est hors programme.

Ligand (monodentate, polydentate)

Liaison métal-ligand.

2 - Structure idéale octaédrique, tétraédrique, plan-carré. Stéréochimie des complexes octaédriques
L'effet Jahn-Teller est hors programme.

3 - Réactions de substitution des ligands

Equilibres successifs.

Constante de stabilité.

On pourra utiliser les ligands suivants : ammoniac, éthylènediamine, diéthylènetriamine .

Chélate et contrôle entropique.

4 - Présentation élémentaire de la levée de la dégénérescence dans le cas des complexes octaédriques

On limitera les exemples à ceux du fer.

Application au magnétisme (champ fort, champ faible), et aux spectres d'absorption par transition électronique.

Toute présentation dans le cadre de la théorie des groupes est hors programme.

5 - Influence de la liaison métal-ligand sur les propriétés chimiques du métal

Modification des propriétés redox.

6 - Influence de la liaison métal-ligand sur les propriétés du ligand

Toute notion de structure tridimensionnelle est hors programme.

Propriétés acido-basiques des complexes hexaaqua-métal. Complexes polynucléaires par pont hydroxo.

D - CHIMIE ORGANIQUE

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

On utilisera la nomenclature officielle en langue française.

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

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

1 - Détermination des structures par spectroscopie RMN

Principe de la spectroscopie RMN du proton.

Ces méthodes doivent être vues comme des outils

Déplacement chimique, couplage du premier ordre, intégration.

Ce paragraphe ne pourra en aucun cas faire l'objet d'une question de cours, à l'écrit comme à l'oral.

Des tables de valeurs numériques devront être obligatoirement fournies à l'étudiant : aucune valeur caractéristique de déplacement chimique ou de couplage n'a à être exigée.

On admettra l'existence d'un spin nucléaire 1/2. On se limitera à introduire la RMN comme l'interaction de moments magnétiques " classiques " avec le champ magnétique, le moment magnétique ne pouvant prendre que deux orientations. Les équations de Bloch et la précession de Larmor sont strictement hors programme. Toute notion de diastéréotopie est hors programme.

2 - Benzène et dérivés monosubstitués

Substitutions électrophiles aromatiques : mécanisme général, alkylation, acylation, nitration et halogénéation.

Les réactions de sulfonation et de diazotation sont hors programme.

Orientation de la substitution électrophile sur le benzène substitué.

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.

Influence du noyau et de ses substituants sur les propriétés acido-basiques des groupements hydroxy et amino.

On comparera l'ionisation des alcools et du phénol.

3 - Organomagnésiens mixtes, organolithiens

Préparation des organomagnésiens mixtes. Conditions expérimentales.

Seule la forme R-Mg-X sera présentée. On se limitera à l'éthoxyéthane et au tétréhydrofurane comme solvant.

Nucléophilie, basicité des organomagnésiens mixtes et des organolithiens.

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

Addition sur la fonction carbonyle : réactions avec les aldéhydes, cétones, esters et le dioxyde de carbone.

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

Dans le cas du dioxyde de carbone, on se limitera à l'obtention de l'acide carboxylique.

4 - Acides carboxyliques

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

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

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

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

Hydrolyse des esters en milieu basique. Mécanisme.

Hydrolyse des nitriles en milieu acide. Mécanisme.

Toute autre réaction des nitriles est hors programme.

Réaction de décarboxylation : influence de la stabilité du carbanion formé.

5 - Synthèse malonique

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

Alkylation des diesters maloniques.

Hydrolyse en milieu basique, décarboxylation en milieu acide.

Le mécanisme de la décarboxylation est hors programme.

6 - Liaison peptidique

Hydrolyse en milieu acide et en milieu basique d'une fonction amide et comparaison.

Construction d'une chaîne peptidique comme exemple de protection-déprotection.

Protection de NH_2 par le groupement tertbutoxycarbonyl (BOC) : $tBuO-CO-$

Protection de $COOH$ par estérification, couplage induit par la dicyclohexylcarbodiimide (DCC)

Les mécanismes de ces réactions sont hors programme.