

PROGRAMMES DE PHYSIQUE–CHIMIE BCPST

PHYSIQUE BCPST Première année

Dernière mise à jour LC 20 avril 2001

** Extraits du Bulletin Officiel de l'Education Nationale hors série n° 4 du 27 Juillet 1995*

(Les textes en italique sont les commentaires)

A- ELECTROCINETIQUE

I) Régimes indépendants du temps

Dipôles linéaires : conducteur ohmique, source de tension idéale, source de courant idéale.
Modélisation d'un dipôle linéaire actif par une source de tension ou une source de courant.

Dipôle non linéaire : diode idéale.

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

Conservation de la charge : loi des nœuds.

Unicité du potentiel : loi des mailles.

Théorème de superposition.

Les théorèmes de Thévenin et de Norton sont hors programme.

Amplificateur opérationnel idéal utilisé dans son domaine linéaire.

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

On pourra utiliser le théorème de Millmann.

II) Régime transitoire

Réponse d'un circuit RC ou RL à un échelon de tension

B - MECANIQUE NEWTONIENNE DU POINT MATERIEL

I) Espace et temps d'un observateur, repères :

1 - Définitions : référentiel, repère, base de projection, trièdre de Frenet. Coordonnées cylindriques et sphériques

2 - Loi de composition des vitesses pour deux repères en translation rectiligne ou circulaire.

Les démonstrations des expressions de la vitesse et de l'accélération en coordonnées cylindriques doivent être connues.

Les expressions de la vitesse et de l'accélération dans le trièdre de Frenet seront admises.

Tout calcul en coordonnées sphériques est hors programme.

II) Lois de Newton et théorèmes dérivés :

1 - Loi de Newton.

Référentiels galiléens.

Toute étude en référentiel non galiléen est hors programme

Principe fondamental de la dynamique.

Loi de l'action et de la réaction.

Exemples de lois de forces.

Forces gravitationnelle, de Coulomb, de Lorentz, de Laplace, forces de liaison sans frottement, tension d'un ressort idéal, force de frottement fluide.

Toute autre loi de force devra être fournie à l'étudiant.

- 2 - Théorème du moment cinétique.
- 3 - Travail d'une force appliquée à un point matériel.
- 4 - Théorème de l'énergie cinétique.
- 5 - Cas des forces conservatives : exemple de l'interaction gravitationnelle, notion de champ.
Caractère conservatif du champ : le champ est un gradient;
On se limitera aux mouvements rectiligne et circulaire uniforme dans le cas d'un champ newtonien.
Energie potentielle.
Conservation de l'énergie mécanique.

III - Equilibre et approche de l'équilibre

- 1 - Systèmes conservatifs unidimensionnels :
Minima d'énergie potentielle.
Vibration au voisinage de l'équilibre.
Approximation harmonique.
- 2 - Systèmes dissipatifs :
L'oscillateur amorti.

C - THERMODYNAMIQUE

I) Les états de la matière

1 - Le corps pur

Etude expérimentale des changements d'état d'un corps pur.

Diagramme d'état du corps pur.

On se limitera au diagramme en coordonnées P, T avec une seule phase solide. Toute notion d'allotropie est strictement exclue. Toute étude des propriétés du fluide supercritique est exclue.

Point critique, point triple.

Chaleur latente de changement de phase. Formule de Clapeyron.

La formule sera admise sans démonstration.

2 - Propriétés thermoélastiques de la matière

Définition des coefficients thermoélastiques.

On utilisera les notations suivantes : a coefficient de dilatation isobare

b coefficient de variation de pression isochore

c_T compressibilité isotherme

II) Définitions fondamentales

1 - Notion de système. Etats d'un système. Systèmes ouverts et fermés.

Système en équilibre macroscopique global, variables d'état, grandeurs intensives et extensives. Equation d'état.

2 - Transformations d'un système. Transformations finies, transformations élémentaires.

On réservera la notation " d " pour les grandeurs élémentaires qui sont des différentielles exactes et " d " pour les autres formes différentielles.

III) Les deux premiers principes de la thermodynamique

1 - Premier principe de la thermodynamique : principe d'équivalence, de conservation.

Coefficients calorimétriques d'un système monophasé.

Energie interne U , enthalpie H , fonctions d'état.

Bilans énergétiques.

On décrira et analysera l'expérience de Joule/Mayer. On montrera l'équivalence chaleur-

travail.

Interprétation microscopique qualitative de l'énergie interne.

2- Second principe de la thermodynamique : principe d'évolution.

Entropie S , fonction d'état.

Transformations réversibles.

Bilans entropiques.

On indiquera que la variation d'entropie dS peut se mettre sous la forme de la somme de deux termes, un terme d'échange et un terme de création, la nullité du terme de création étant le critère de la réversibilité.

IV) Le modèle du gaz parfait

1 - Applications des principes de la thermodynamique au gaz parfait

Modèle du gaz parfait.

Equation d'état. Définition de la température absolue.

Détente de Joule/Gay-Lussac. Energie interne, enthalpie, entropie d'un gaz parfait.

Transformation isentropique. Loi de Laplace

2 - Interprétation microscopique : notion de théorie cinétique des gaz

On considérera un modèle simplifié dans lequel toutes les molécules ont la même vitesse et sont également réparties dans les trois directions x , y et z .

Interprétation moléculaire qualitative de la pression et de la température du gaz parfait.

L'étude de la répartition maxwellienne des vitesses est hors programme.

Interprétation statistique simple de l'entropie : calcul de la variation d'entropie d'un système de N particules passant d'un volume V à un volume double.

On introduira l'énergie $k_B T$. On fera le lien avec l'expérience de Joule/Gay-Lussac.

Répartition de Boltzmann.

Cette répartition est admise sans aucune démonstration.

V) Applications des deux principes :

Cycle thermodynamique d'un fluide réel : machines thermiques.

D - OPTIQUE GEOMETRIQUE

I) Sources lumineuses ponctuelles, rayons lumineux, limites du modèle.

Présentation expérimentale de la diffraction.

Toute étude théorique de la diffraction est hors programme.

II) Lois de la réflexion :

Miroir plan.

Définitions : système optique, point objet, point image, point réel, point virtuel, stigmatisme.

On introduira la notion de chemin optique.

III) Lois de la réfraction.

Angle de réfraction limite, réflexion totale.

Dioptre plan, stigmatisme approché.

IV) Lentilles sphériques minces dans l'approximation de Gauss.

Formules de conjugaison avec origine au centre et aux foyers, grandissement.

L'étude des systèmes centrés est hors programme. Les définitions des grandeurs caractéristiques des instruments d'optique (grossissement, puissance...) sont hors programme.

PROGRAMMES DE CHIMIE BCPST Première année

Dernière mise à jour LC 20 avril 2001

** Extraits du Bulletin Officiel de l'Education Nationale hors série n° 4 du 27 Juillet 1995*

(Les textes en italique sont les commentaires)

CHIMIE Première année

A - ATOMES ET EDIFICES CHIMIQUES

1 - Structure électronique de l'atome

Séries de raies spectrales de l'atome d'hydrogène : quantification de l'énergie des atomes.

Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène et la règle de Ritz sont hors programme.

Atomes à un électron, nombres quantiques n , l , m , s ; probabilité de présence de l'électron, densité électronique.

L'équation de Schrödinger n'est pas au programme; le professeur présentera sommairement les orbitales s , p et d .

Atome à plusieurs électrons; principe de Pauli.

2 - Classification périodique des éléments

L'objet de cette étude est de faire acquérir les diverses règles qui permettent de relier la structure électronique des atomes et la place des éléments dans la classification périodique. On signalera les analogies dans les groupes (colonnes) et les évolutions dans les groupes (lignes). On définira l'énergie d'ionisation et l'électronégativité (au sens de Pauling).

3 - Molécules diatomiques et polyatomiques

On définira la longueur de la liaison, l'énergie de liaison et le moment dipolaire.

Liaison covalente; formule de Lewis pour les molécules simples, règle de l'octet, prévision de leur géométrie par la méthode de répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence (dite VSEPR).

Dans tous les cas, on précisera les doublets non-liants, les lacunes et électrons libres des molécules étudiées. On montrera que ces caractères peuvent être présents dans des espèces de charges variées.

La notion de liaison dative ne sera en aucun cas utilisée. La liaison ionique est hors programme.

A propos de la règle de l'octet, on donnera des exemples où cette règle, dans son sens restrictif, n'est pas appliquée.

4 - Liaisons covalentes délocalisées

Conjugaison, énergie de résonance.

Mésomérie, formules mésomères.

Aromaticité.

On donnera la condition des $4n + 2$ électrons.

5 - Existence de forces intermoléculaires

Liaison hydrogène.

Forces de Van der Waals.

On fournira un ordre de grandeur des énergies mises en jeu. On soulignera les conséquences sur les propriétés physiques.

B - CINÉTIQUE CHIMIQUE

1 - Vitesse de réaction globale en système fermé

Notion de vitesse de réaction globale.

Etude expérimentale : systèmes homogènes.

Facteurs de la cinétique (concentrations, température, pression, catalyse).

Méthodes d'étude utilisant notamment la spectrophotométrie UV-visible.

On présentera la loi de Beer-Lambert.

Notion expérimentale d'ordre : exemple de réactions avec ordre et de réactions sans ordre.

Loi d'Arrhénius. Energie d'activation.

2 - Notion de mécanisme

Décomposition d'une réaction globale en actes élémentaires.

Le professeur illustrera ces notions à l'aide d'exemples de réactions par stades ou de réactions en chaîne. On présentera à cette occasion l'halogénéation des alcanes. On montrera les limites de l'état quasi stationnaire.

Etape déterminant la vitesse. Molécularité de l'acte élémentaire.

Intermédiaires réactionnels : radicaux, ions positifs et négatifs.

Notion de chemin réactionnel.

Toute étude de la théorie des collisions est hors programme. On présentera le diagramme énergie potentielle/coordonnée de réaction.

Notion de contrôle cinétique et thermodynamique.

Cette partie pourra servir d'introduction à l'étude des mécanismes de substitution et d'élimination en chimie organique.

3 - Catalyse

Caractères généraux de l'action catalytique.

Catalyse homogène.

On donnera un exemple de catalyse acido-basique et un exemple de catalyse d'oxydo-réduction.

Catalyse enzymatique à un seul substrat : constante de Michaélis, vitesse maximale.

C - SOLUTIONS AQUEUSES

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.

1 - Couples acido-basiques, pH des solutions aqueuses. Exemples de courbes de titrage acido-basique, effet tampon

On utilisera la formulation de Brönsted.

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. Hors de ces cas limites, on limitera les calculs de pH aux cas où l'acide faible et sa base conjuguée sont dans les rapports 0,1 à 10.

L'utilisation des formules démontrées devra s'accompagner de la vérification des hypothèses limitant leur application.

Tout exercice nécessitant une équation de degré supérieur à 2 ne peut faire l'objet d'une épreuve.

La simulation numérique sera utilisée à titre d'outil.

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

2 - Complexation, précipitation de composés ioniques

Toutes les limitations du paragraphe précédent concernant les pH sont applicables.

Equilibres de complexation. Constant de dissociation.

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

On étudiera des cas simples et réalistes où existe une réaction nettement prépondérante

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 - Formules brutes, formules développées. Structure stérique des molécules

Représentations : perspectives et projection de Cram, Newman et Fischer.

Règles élémentaires de la nomenclature en chimie organique.

On se limitera aux séries aliphatiques et monocycliques sans hétéroatome et aux fonctions du programme.

Aucune question de cours ne pourra être posée.

Conformation.

Dans le cas du cyclohexane, on définira les termes suivants : substituant axial, équatorial (notion d'isomérisie cis-trans), formes chaise et bateau. Les autres conformations sont exclues.

Application au cas du glucose.

Configuration; isomérisie autour d'une double liaison (nomenclature E, Z).

Chiralité, isomérisie optique.

Configuration absolue d'un atome (nomenclature R, S; nomenclature D, L pour les sucres et les acides α -aminés).

Cas de deux carbones asymétriques.

Nomenclature érythro-thréo dans le cas d'une paire de substituants identiques.

2 - Alcènes

Additions électrophiles.

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

Stéréosélectivité de l'halogénéation.

Régiosélectivité de l'hydrohalogénéation et de l'hydratation.

L'effet Kharasch et la caractérisation des alcènes par des réactions d'addition électrophile sont hors programme.

La notion de syn et anti sera présentée.

La notion de compétition entre l'addition 1,2 et l'addition 1,4 sera présentée pour les diènes.

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

Coupure oxydante (ozonolyse).

Le mécanisme d'ozonolyse est hors programme.

Equation bilan de l'hydrogénation.

3 - Dérivés monohalogénés des alcanes

Substitutions nucléophiles : cas limites des mécanismes SN1 et SN2.

Dans les deux cas, les aspects stéréochimiques seront discutés.

L'influence du rôle du solvant est hors programme.

Réactions d'élimination : cas limites des mécanismes E1 et E2.

4 - Alcools

Activation du groupement alcool. Comparaison des groupes partants OH⁻, H₂O, paratoluène-sulfonate.

Le test de Lucas, la formation des éthers sont hors programme.

Application à l'élimination et à la substitution.

Comparaison des propriétés acido-basiques et de la nucléophilie avec celles des thiols.

On présentera la réaction d'oxydation des thiols conduisant au pont disulfure et la réaction inverse de réduction.

Oxydation par les sels de chrome VI en dérivés carbonylés ou en acides carboxyliques.

On n'omettra pas de signaler la toxicité des sels de chrome VI.

5 - Amines

Caractère nucléophile du doublet, basicité.

L'action de l'acide nitreux, l'élimination de Hoffmann sont strictement hors programme.

6 - Aldéhydes et cétones

Toute étude comparative des aldéhydes et des cétones est hors programme.

Notion de tautomérie.

Addition nucléophile : intermédiaire tétraédrique. Evolution.

Réaction en alpha du groupement carbonyle : obtention d'un carbanion en alpha du groupement électro-attracteur : énolates.

On signalera l'utilisation possible des amidures.

Aldolisation, catolisation, crotonisation en milieu basique, mécanisme.

On signalera le mécanisme d'élimination par carbanion (E1_{CB})

Protection du groupement fonctionnel : acétalisation en milieu acide, mécanisme.

Réaction avec les dérivés Y-NH₂, mécanisme.

Les propriétés stéréochimiques sont hors programme. Seule la caractérisation par la 2,4-DNPH est exigible.

Equation bilan de l'oxydation des aldéhydes.

Réduction en alcools par les hydrures métalliques (NaBH₄).

On signalera l'analogie avec le NADH.
