# PHYSIQUE: OBJECTIFS DE RÉNOVATION

La rénovation du programme de physique du brevet de technicien supérieur Chimiste a consisté à redonner une plus grande cohérence aux divers domaines étudiés.

Jusque là, l'ensemble était perçu comme disparate, très ou trop vaste. Il paraissait aussi sans application apparente, sans lien essentiel avec les priorités de la formation. Le programme n'était pas cadré par des commentaires circonstanciés limitatifs des contenus à traiter.

La redéfinition du programme de physique a été conçue pour le rendre plus motivant pour les étudiants du brevet de technicien supérieur Chimiste. Les cours, TD et TP ont été centrés sur les aspects de la physique qui éclairent les techniques de mesures et d'analyses aujourd'hui présentes ou en développement sur le terrain, tant dans les pratiques de laboratoires qu'en lien avec les procédés de fabrication.

La démarche retenue fait absolue nécessité d'enseigner la physique en liaison avec les préoccupations des autres champs disciplinaires (chimie générale, organique, génie chimique...). Dès lors, la physique apparaît clairement comme une discipline qui irrigue les autres champs disciplinaires, en contribuant à leur compréhension et à leur maîtrise.

La physique ne peut plus être une entité spécifique et autonome mais se doit d'être intégrée dans l'ensemble unique que constitue la formation du technicien chimiste.

Ainsi, les concepts de base ne doivent plus être approchés d'un strict point de vue théorique, mais être plus correctement assimilés grâce au lien direct avec les pratiques expérimentales.

Quelques idées force ont donc guidé la rédaction du programme.

- La recherche des concepts unificateurs.
- Le pointage des thèmes transversaux.
- La volonté de voir se développer pour nos étudiants la recherche de l'autonomie, l'esprit critique, l'adaptabilité, la méthodologie, les modes de raisonnements, ...

### L'APPROCHE PÉDAGOGIQUE

Le cours est recentré autour de six pôles de connaissances, ou unités. Les parties à traiter en première année sont ciblées et les commentaires de programme en précisent sans ambiguïté les limites.

En abordant les différentes unités, un choix délibéré a été fait et il consiste à simplifier les approches, jusque là souvent historiques, qui se déroulaient tels des menus immuables ou tels des contenus théoriques parachutés.

Le programme du brevet de technicien supérieur Chimiste ne sera en aucun cas celui d'une CPGE, même si, par certains aspects, il devra le dépasser. En effet, il ne vise pas prioritairement à préparer les étudiants à la poursuite d'études supérieures (même si cette possibilité n'est pas, a priori, à exclure). On se gardera donc de tout développement théorique superflu et sans utilité pour l'exercice futur de l'activité professionnelle, en lien avec le brevet de technicien supérieur Chimiste. La physique formelle, la physique désincarnée strictement modélisatrice, ne peuvent constituer l'angle d'attaque ou l'approche à privilégier pour les étudiants de cette section.

Les TD sont le support logistique privilégié pour traiter les exercices nombreux et variés, dont une proportion importante devrait être orientée vers les applications. Les outils classiques : tables numériques, abaques, bases de données (tels des livres de Constantes physiques et chimiques) et informatique doivent être systématiquement présents dans l'activité dirigée.

La physique est et doit rester expérimentale ; elle ne saurait être réduite à un mémento ou à un recueil de formules.

Les TP doivent donc être considérés comme l'apport fondamental qu'ils sont pour une bonne compréhension des phénomènes physiques. La méthodologie expérimentale, l'esprit critique et l'autonomie qu'elle induit sont au cœur de la démarche scientifique.

La rédaction des TP garde toute son importance ; la présentation des résultats est essentielle. C'est une façon de se préparer à la technique du compte rendu et du rapport de stage. La profession insiste d'ailleurs pour que la rédaction des cahiers de laboratoires soit "pratique courante" pour les titulaires du brevet de technicien supérieur Chimiste.

La liste des TP cités en annexe de ce programme n'est pas exhaustive ; elle a pour vocation et pour valeurs affichées d'être indicatrice et incitative.

Pour donner plus de sens aux concepts, leur côté utilitaire (sans le réduire à l'utilitarisme) sera développé en cernant les applications dont les approches sont porteuses. Cette "physique pratique" ne perd en rien ses qualités premières, ni essentielles, car elle reste :

- articulée sur une démarche expérimentale ;
- modélisée avec la rigueur qui s'impose ;
- concrétisée dans la pratique de laboratoire ou de contrôle industriel en lien avec la physicochimie et le génie chimique.

Cette démarche devrait faciliter l'accès à une culture scientifique et technologique, plus large, plus exigeante, mais en rupture avec l'approche encyclopédique antérieure, nécessairement mal ressentie dans ses excès théoriques.

# LES PRÉREOUIS

Les acquis à l'entrée d'une section de technicien supérieur ont été recensés avant l'élaboration de ce nouveau programme. Les contenus des enseignements des classes précédentes ont été pris en compte sans tomber dans l'illusion que tous les étudiants en ont la totale maîtrise.

#### LE CORPUS

Le programme de physique est articulé autour d'un certain nombre "d'entités" caractérisées par des contenus spécifiques internes de savoirs ou de savoir-faire.

### E1 **Métrologie :**

- les grandeurs physiques et unités,
- mesures et séries de mesures,
- notions liées aux plans d'expérience.
- La partie électricité est volontairement allégée compte tenu des acquis en filière S ou CLPI. Les connaissances antérieures seront essentiellement ressourcées en TD et TP.
- La sécurité liée aux courants forts, à l'utilisation des machines tournantes (protection différentielle, terre - masse) sera abordée, là où c'est possible par un professeur de spécialité à l'occasion d'un passage en laboratoire d'électrotechnique, sinon par un intervenant extérieur compétent.
- Une méthode ne vaut que par l'interprétation critique des résultats de mesure qui en sera faite: la physique, quand elle est au service de cette démarche, permet au jeune technicien de justifier des données significatives, donc utilisables.

# E 2 Thermodynamique fondamentale (1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> principes)

appliquée et illustrée pour les développements potentiels en chimie et en génie chimique.

### E 3 Les phénomènes d'interface.

- Tension superficielle et interfaciale.
- Phénomènes électriques aux interfaces.

### E 4 Rhéologie.

Les industriels signalent que la chimie actuelle s'oriente moins vers la fabrication de nouvelles molécules que vers la formulation de nouveaux produits par des mélanges de molécules existantes. Il semble donc utile de prévoir les développements nécessaires afin que l'étude des propriétés des solutions et des mécanismes de formation des mélanges contribue à la compréhension des techniques utilisées en formulation.

Si la chimie des produits tend aujourd'hui vers une chimie de fonctions d'usage, des professionnels souhaitent qu'elle soit reconnue comme une discipline en tant que telle. Cette discipline comporte donc inévitablement un volet "physique" puisque la formulation a aussi pour objet de définir des cocktails de produits aux propriétés physiques bien déterminées ou "encadrées" pour répondre à un cahier des charges spécifiques ou à des normes précises.

### E 5 Spectrométrie des particules.

## E 6 Spectrométrie des rayonnements.

Il ne pouvait être question d'étudier, dans une démarche de nature encyclopédique, chaque méthode d'analyse dans sa spécificité, mais de réaffirmer clairement que les principes sur lesquels reposent ces méthodes d'investigation sont à connaître.

Il ne peut être question de courir après une technologie toujours plus évolutive et prompte à essouffler ceux qui cherchent à la suivre. Si la maîtrise des techniques est fondamentale, le cours de physique n'a pas à dériver vers une "technologie d'appareillage" ni vers un cours de pure instrumentation ; chaque méthode ne peut être abordée dans toute sa complexité aussi complètement que pourrait le faire un chimiste dans l'étude d'une monographie.

Pour autant, il faut souligner la nécessité pour l'étudiant :

- de connaître les bases de la physique pour en comprendre le rôle fondamental dans les analyses chimiques;
- de maîtriser le "ce sur quoi" reposent les méthodes d'analyses, ce qui est essentiel pour la compréhension de celles-ci;
- d'être à même de justifier d'un domaine d'analyse et en conséquence de comparer les limites et les mérites de telle ou telle méthode dans une démarche expérimentale.

Les procédés complexes n'ont donc pas à être traités dans le détail.

- RMN.
- Fluorescence X.
- Torche à plasma (ICP)...

Ce qui n'exclut pas pour un étudiant, d'éprouver ces méthodes en stage d'entreprise.

De même, si les techniques du type IRFT deviennent prépondérantes aujourd'hui, (les étudiants ne peuvent ni ne doivent l'ignorer) il ne s'agit pas pour autant, et à cette seule fin, de mettre en oeuvre un cours de traitement du signal qui n'a pas sa place dans le programme d'une section de technicien supérieur Chimiste.

**NB:** certaines notions (énergie mécanique par exemple) ne figurent pas explicitement dans le programme. Le professeur les introduira «en situation», quand elles lui paraîtront nécessaires, par exemple pour l'énergie mécanique dans la partie 2.6 : «Échanges d'un système avec le milieu extérieur».

PROGRAMME PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES	PROPOSITION DE TRAVAUX PRATIQUES
1. MÉTROLOGIE.		
1.1. Le système international d'unités et les unités usuelles.		
	Il ne faudrait pas oublier certaines unités hors système mais dont l'usage reste fréquent (anglo-saxonnes comme le psi ou le cm-1 en spectrophotométrie par exemple). Il convient désormais de privilégier l'utilisation des multiples et des sous-multiples par fraction de mille (M, k, m, µ, etc).	
1.2. Equation aux dimensions et homogénéité d'une relation.		
	But à atteindre :  - faire comprendre qu'une relation sera exacte (à un coefficient numérique près, s'il y a lieu) dès que les termes de part et d'autre du signe égal s'expriment dans la même unité; exemple: λ = c × T est peut être exacte tandis que λ = c/T est, à coup sûr, fausse!	
1.3. Qualité d'une mesure :		
Erreurs systématiques, fidélité, justesse, précision. Résolution et sensibilité d'un appareil de mesure. Incertitudes sur le résultat : traitement statistique d'une série de mesures ; tendance centrale (moyenne, médiane) ; dispersion (écart-type, étendue) ; intervalle de confiance associé à un niveau de confiance. Cas d'un échantillon de petite taille : méthode de Student ; méthode de l'étendue.	But:  - être "raisonnable" et crédible dans l'écriture d'un résultat, en particulier sur le nombre de chiffres significatifs lié aux incertitudes.	Utilisation de ces notions à partir de mesures simples et directes.  - Exemple : mesures de longueurs, de masses, de densités et de masses volumiques.  - Des mesures d'activité d'échantillons radioactifs peuvent fournir des données numériques nombreuses pour les exercices et permettre notamment d'extraire des échantillons d'environ 10 % de la population pour étudier leur représentativité.

PROGRAMME PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES	PROPOSITION DE TRAVAUX PRATIQUES
1.4. Notion de contrôle de qualité. La norme ISO 9000.	L'intervention d'un spécialiste de ces questions dans l'industrie chimique ou dans un organisme agréé semble nécessaire.	
1.5. Rappels et généralités sur les régimes électriques continus.		
Conducteurs (métaux, électrolytes, semi-conducteurs), nature des porteurs de charges. Tension et intensité d'un courant. Dipôles linéaires : résistances (effet Joule, loi d'Ohm, lois d'association), générateurs de tension, pile (modèle équivalent de Thévenin : f.e.m., résistance interne). Point de fonctionnement. L'A.O. en amplificateur.  1.6. Recherche d'une relation	Il s'agit de rappels de notions acquises dans les classes antérieures. Cette partie du programme doit s'appuyer sur l'intérêt que présente l'électrocinétique en ce qui concerne les capteurs.	<ul> <li>Multimètre</li> <li>Montages conditionneurs: en pont; alimentation en courant continu.</li> <li>Amplification en tension.</li> <li>On s'efforcera de présenter un modèle des appareils industriels alimentés en 24 V et débitant un courant entre 4 et 20 mA.</li> </ul>
entre deux grandeurs.  Linéarisation par changement de repère, régressions linéaires ou autres, extrapolation et interpolation.	On insistera sur l'importance d'obtenir un coefficient de corrélation élevé (0,999) pour garantir la validité d'une relation.	<ul> <li>A titre indicatif, l'étalonnage d'un capteur à thermistance permet d'illustrer les points suivants :</li> <li>incertitudes de fidélité; courbe d'étalonnage R en fonction de la température t(°C); recherche de la loi R = f(T(K)) par changement de variables et régression linéaire ou directement,</li> <li>temps de réponse du capteur à un échelon de température; recherche de la relation t(°C) = f(θ(s)),</li> <li>mise en équation différentielle et intégration pour constater que le système est du premier ordre.</li> <li>Ce TP permet une initiation au fonctionnement d'un tableur.</li> </ul>

PROGRAMME PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES	PROPOSITION DE TRAVAUX PRATIQUES
2. THERMODYNAMIQUE.		
2.1. Pression dans un fluide.		
	On se contentera d'une définition macroscopique du fluide et d'une approche qualitative de la notion de pression en veillant particulièrement à éviter la confusion entre les effets de la pression et ceux d'un champ agissant à distance, en particulier le champ de pesanteur.  Le but est d'arriver aux relations : $\frac{d p}{d z} = -\rho \cdot g \text{ et } p = \frac{d F}{d S}$	- Etalonnage d'un capteur de pression.
2.2. Température.		
Echelles de températures à 1 ou 2 points fixes. Echelle Celsius, échelle absolue. Echelles pratiques.	Il ne s'agit ici que d'une approche simple de la notion de température, sa définition exacte ne pouvant être donnée - éventuellement - que plus tard. Le passage de l'échelle Celsius à l'échelle absolue sera présenté, à ce niveau du cours, simplement par un changement d'origine lié à l'existence d'un zéro fondamental situé 273,15 degrés plus bas que la température d'équilibre solideliquide de l'eau sous la pression normale.  Les échelles pratiques (utilisant le thermomètre à résistance de platine, le thermocouple Pt Rh 10% / Pt et le rayonnement du corps noir) seront simplement présentées sans développement théorique.  Aucun exercice portant sur les écarts entre les échelles légales et les "échelles thermométriques" ne pourra être posé à l'examen.	

PROGRAMME PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES	PROPOSITION DE TRAVAUX PRATIQUES
2.3. Thermomètres.		
Thermomètres à dilatation de liquides : leurs limites, leurs défauts.	Il paraît impossible d'oublier le thermomètre à dilatation de liquide qui fournit, de plus, une occasion de mettre en évidence la notion de sensibilité d'un appareil. Tout calcul de correction de température, de quelque sorte soit-elle, est totalement hors programme.	
Thermomètres électriques à résistance (de platine ou à semiconducteur).	Pour les thermomètres électriques, on se limitera à faire comprendre le principe de fonctionnement de ces appareils et des montages conditionneurs (pont de mesure ou alimentation à courant constant) utilisés pour un obtenir un signal de sortie qui soit une tension ou une intensité (entrée d'un traceur ou d'un système informatisé). Les travaux pratiques ainsi que de nombreux exercices illustreront ces méthodes.	- Etalonnage d'un capteur de température à thermistance : incertitude de fidélité ; courbe d'étalonnage $R = f(\theta^{\circ}C)$ ; recherche de la loi $R = f(T(K))$ Etalonnage d'un thermomètre à résistance de platine.
Thermocouples.  Pyromètres: Constatation	Pour les pyromètres, il s'agit	- Etalonnage d'un couple thermoélectrique (thermocouple).
expérimentale d'une relation entre la température d'un corps et : - d'une part l'énergie totale qu'il émet, - d'autre part la répartition spectrale des radiations émises, ce qui conduit à deux types de pyromètres ( à rayonnement total et à rayonnement monochromatique).	uniquement de faire connaître leur existence et leur domaine d'utilisation. On veillera à rester très proche de l'expérience. On se fondera sur les courbes de la luminance énergétique du corps noir en fonction de la longueur d'onde à différentes températures. Les lois de Wien, Stéfan et Planck peuvent être données sans aucun calcul.	
		Des saisies de données informatisées peuvent avantageusement être utilisées.

PROGRAMME PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES	PROPOSITION DE TRAVAUX PRATIQUES
2.4. Thermodynamique : son universalité.		
Définition du système thermodynamique et du milieu extérieur : systèmes fermé, ouvert, isolé. Etat du système, paramètres d'état, équation d'état.	Il s'agit de donner avec rigueur et précision les définitions indispensables.  L'étude des systèmes ouverts n'est pas au programme et ne doit pas donner lieu à de plus amples développements que sa définition, voire son application à l'étude de la détente de Joule-Thomson.  On pourra signaler que l'équilibre thermodynamique est lié à	
Variables extensives et intensives. Transformations du système : isobare, isochore, isotherme, adiabatique.	l'homogénéité des variables intensives.  Pour l'écriture des grandeurs extensives, l'Union Internationale de Physique Pure et Appliquée (UIPPA) recommande de les représenter par une lettre majuscule (V en m³) en italiques pour la typographie, les grandeurs intensives massiques par une lettre minuscule (italique) (v pour le volume massique en m³.kg-¹, s pour l'entropie massique en J.K-¹.kg-¹) et les grandeurs intensives molaires par la majuscule affectée de l'indice m	
Echanges entre le système et le milieu extérieur : travail, chaleur, matière.	(V <sub>m</sub> = 22,414 L.mol <sup>-1</sup> dans les conditions normales). Le travail et la chaleur seront notamment présentés comme des grandeurs d'échange qui n'existent que pendant la durée de la transformation, alors que les différentes formes d'énergie sont	
Conventions de signe.	des grandeurs permanentes. La convention de signe est : "Quantité positive si reçue par le système, négative si cédée par le système au milieu extérieur" même si certains auteurs anglosaxons en emploient une autre.	

PROGRAMME PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES	PROPOSITION DE TRAVAUX
PREMIÈRE ANNÉE  2.5. Premier principe de la thermodynamique : son caractère de conservation.  Enoncé. Existence d'une fonction d'état : l'énergie totale du système.  Cas où l'énergie potentielle et l'énergie cinétique sont constantes : énergie interne du système.  Transformations particulières : - à volume constant ne mettant pas en jeu d'autre forme d'énergie que mécanique : $Q_V = \Delta U$ , - sous pression constante ne mettant pas en jeu d'autre forme d'énergie que mécanique : intérêt de fabriquer la fonction d'état $U + pV$ appelée enthalpie pour avoir $Q_p = \Delta H$ .	COMMENTAIRES  Le premier principe postule l'existence d'une grandeur caractéristique du système qui ne varie pas lors d'une transformation fermée (cyclique) qui est l'énergie totale du système. Ce n'est que si les deux formes d'énergie cinétique et potentielle peuvent être considérées comme constantes que la variation d'énergie totale se réduit à la variation d'énergie interne $\Delta U$ . Cette précaution est nécessaire si l'on veut éviter des ennuis dans l'étude des fluides compressibles. Il faut noter aussi que dans l'expression $\Delta U = W + Q$ , $W$ représente la totalité du travail échangé avec le milieu extérieur. Si, pour nous, ce travail est toujours sous forme mécanique, il peut, pour les chimistes, se présenter sous forme électrique par exemple. En accord avec le professeur de chimie générale, il sera possible d'aborder et/ou de traiter les chaleurs de réaction et leur variation avec la température. Les propriétés des fonctions d'état seront admises sans faire appel au formalisme mathématique :  - extensivité ;  - principe de l'état initial et de l'état final, conséquence pour les	- Enthalpie d'une réaction acidebase Enthalpie de combustion (calorimètre de Junkers) - Enthalpie de transition :

PROGRAMME PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES	PROPOSITION DE TRAVAUX PRATIQUES
2.6. Calorimétrie.  Capacité thermique (notée <i>C</i> ) d'un système (simple ou composé), capacité thermique massique (notée <i>c</i> ) et molaire (notée <i>C</i> <sub>m</sub> ) d'un corps pur monophasé.  Chaleurs latentes massiques et molaires de changement de phase.  Méthodes calorimétriques électriques de comparaison et de compensation.	Pour les notations, on s'efforcera de respecter les recommandations de l'U.I.P.P.A. (cf. 2.4.) en plaçant en dernier l'unité qui rend la grandeur intensive. Ainsi, l'unité de capacité thermique massique est le J.K <sup>-1</sup> .kg <sup>-1</sup> .	<ul> <li>Capacité thermique massique d'un solide ou d'un liquide (pour ce dernier, la méthode de chauffage en régime permanent est toute indiquée).</li> <li>Enthalpie de changement d'état.</li> </ul>
2.7. Gaz réels.		
Courbes isothermes. Point critique.	On restera essentiellement qualitatif (descriptif). On pourra donner des exemples d'équations d'état (Van der Waals, Beattie-Bridgeman,) ou l'équation du viriel mais on se gardera de tout développement tel que le calcul des coefficients <i>a</i> et <i>b</i> de l'équation de Van der Waals à partir des coordonnées du point critique.	- Tracé du réseau des isothermes d'un gaz facilement liquéfiable.
2.8. Le modèle du gaz parfait.		
Le gaz parfait comme limite des gaz réels quand la pression tend vers zéro. Equation d'état. Coefficients thermoélastiques α, β et χ. Masse volumique et densité d'un gaz supposé parfait. Mélange de gaz parfaits; pressions partielles, fractions molaires.	La variation de la densité gazeuse au cours d'une réaction chimique en phase gazeuse s'accompagnant d'un changement de la quantité de matière est utilisée en chimie (étude des équilibres). On insistera sur les termes de pression partielle et de fraction molaire en évitant de parler de "proportion en volume", chacun des constituants du mélange occupant à l'évidence la totalité du volume.	- Variation de la pression d'un certain volume d'air avec la température. Détermination de $\beta$ .

PROGRAMME PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES	PROPOSITION DE TRAVAUX PRATIQUES
2.9. Etude énergétique des gaz considérés comme parfaits.		
Lois de Joule et de Joule-Thomson. Capacité thermique massique et molaire ; relation de Mayer. Transformations isochore, isobare, isotherme, adiabatique réelle (appelée ensuite polytropique). Ecoulement en régime permanent. Refroidissement par détente.  Cycle de Carnot d'un gaz parfait ;	On s'efforcera de mettre l'accent sur les transformations réelles traduites par une relation $p \cdot V^{\alpha} = cte$ avec $1 < \alpha < \gamma$ . On constate, en effet, que ces transformations se placent, dans un diagramme de Clapeyron, entre les transformations réversibles isothermes (infiniment lentes avec $p \cdot V^1 = cte$ ) et adiabatiques (instantanées avec $p \cdot V^1 = cte$ ) et adiabatiques (instantanées avec $p \cdot V^1 = cte$ ). On fera remarquer que, pour une transformation donnée, l'exposant $\alpha$ dépend des conditions d'échange thermique avec l'extérieur et change donc de valeur avec ces conditions. De même, on insistera sur l'importance de la fonction enthalpie dans les évolutions avec écoulement en régime permanent. Pour le cycle de Carnot, on	- Mesure de $\gamma$ par la méthode de Clément & Desormes et par la mesure de la vitesse de propagation du son.
rendement théorique d'un cycle réversible.	insistera sur son importance théorique même s'il est impossible de le réaliser.	

PROGRAMME PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES	PROPOSITION DE TRAVAUX PRATIQUES
2.10.A Le deuxième principe : son caractère non conservatif (création d'entropie).		
Transformations réversibles et irréversibles. Enoncé du second principe : définition de l'entropie. Exemples simples de variation de l'entropie dans les phénomènes spontanés. Définition des fonctions énergie libre et enthalpie libre.  2.10.B Le troisième principe.  Définition, entropie d'un corps pur au zéro K, postulat de Nernst, calcul des entropies absolues, utilités et usages des tables de données thermodynamiques.	Si le premier principe est un principe qui permet de faire un bilan d'énergie, le deuxième principe permet d'expliquer l'évolution d'un système vers l'état final observé. La variation d'entropie d'un système au cours d'une transformation est la somme de deux termes d'échange : l'entropie échangée et l'entropie créée qui donne au second principe son caractère non conservatif. Pour des raisons d'uniformisation avec les notations des chimistes, on s'efforcera de noter $S_e$ l'échange d'entropie avec le milieu extérieur et $S_i$ l'entropie créée à l'intérieur du système. On écrira donc $\Delta S = S_e + S_i$ ou $dS = \delta S_e + \delta S_i$ . Même si les évolutions réversibles sont des cas idéaux inobservables, elles sont incontournables pour évaluer la variation de la fonction d'état entropie entre l'état initial et l'état final d'une transformation. A ce titre, on remarquera que dans l'expression : $\delta S_e = \delta Q/T$ , la température est celle prise à la frontière du système. D'où l'importance de la notion de source de chaleur (thermostat à la température $T$ ).	

PROGRAMME PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES	PROPOSITION DE TRAVAUX PRATIQUES
2.11. Changements de phase des corps purs : étude générale.		
Règle des phases. Diagramme d'équilibre : point triple, domaines de stabilité des	L'étude sera essentiellement expérimentale.	- Etude expérimentale de l'équilibre liquide - vapeur de l'eau.
phases. Relation de Clapeyron. Retard aux changements de phase. Tables d'entropie et d'enthalpie	La démonstration de la relation de Clapeyron est hors programme.	
des corps purs. Diagrammes d'état : courbes $\ln p(h)$ , $s(T)$ , $h(s)$ .	Les exercices donneront l'occasion de montrer qu'un même problème peut être résolu soit par des calculs, soit par l'utilisation des tables, soit au moyen de diagrammes. On insistera sur: - la distinction entre les différents domaines d'existence des phases, - la méthode de placement du point représentatif d'un état sur un diagramme, - les différentes courbes représentant chaque transformation (isentropique, isenthalpique, isobare, isotitre (à teneur en vapeur constante), etc).	
	On donnera évidemment une importance particulière à l'équilibre liquide-vapeur de l'eau.	
2.12. Machines et moteurs thermiques.		
Théorème de Carnot.	Le cycle théorique de Carnot permet de calculer la limite supérieure de l'efficacité (efficacité idéale) mais ne peut être réalisé.	
Moteurs thermiques ; efficacité idéale théorique.  Machines frigorifiques ; efficacité théorique.	Les machines thermiques fonctionnant en régime d'écoulement continu, la fonction thermodynamique utile est l'enthalpie.	
Pompes à chaleur ; efficacité théorique.		- Etude d'une pompe à chaleur.

PROGRAMME PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES	PROPOSITION DE TRAVAUX PRATIQUES
3 - PHENOMENES D'INTERFA	ACE.	
3.1. Interface liquide pur-gaz.		
Mise en évidence expérimentale (lames liquides, gouttes, ménisques, ascension capillaire, etc).	On évitera tout développement théorique. On distinguera les phénomènes dus aux interfaces fluide-fluide (gouttes, bulles, films) de ceux liés à l'interface solide-liquide (ménisques, ascension capillaire). On ne manquera pas de remarquer que la sphère est la forme géométrique qui minimise la surface.	
Origine des phénomènes : interactions de type Van der Waals ; leur rayon d'action.  Définitions : • tension superficielle, • énergie libre de surface.	La résultante des forces de Van der Waals appliquée à une molécule de la surface n'est pas nulle et est orientée vers l'intérieur du liquide. Il ne faut pas perdre de vue que la tension superficielle $\sigma$ est relative à un interface : par abus de langage, on parle de tension superficielle de l'eau alors qu'il faudrait évoquer la tension superficielle de l'interface eau-air.	
Influence de la pression et de la température.  Propriétés des interfaces courbes. Équation de Laplace dans le cas d'une structure sphérique.  3.2. Interface liquide-solide.	L'énergie libre de surface $(F = \sigma S)$ permet de justifier qu'un équilibre est atteint quand la surface devient minimale.	
Phénomène de mouillage : angle de raccordement, condition de Young. Ascension capillaire : loi de Jurin.		

PROGRAMME PREMIÈRE ANNÉE	COMMENTAIRES	PROPOSITION DE TRAVAUX PRATIQUES
3.3. Tension superficielle des solutions aqueuses.		
Composés tensioactifs : structure moléculaire. Répartition en surface du tensioactif. Loi de Szyskowski. Isotherme de Gibbs.		- Tension superficielle des solutions aqueuses de corps tensioactifs. Isotherme de Gibbs.
3.4. Méthodes de mesure des tensions superficielles et interfaciales.		
Utilisant l'ascension capillaire et/ou capillaire horizontal. Méthodes d'arrachement. Méthodes des gouttes tombantes (loi approchée de Tate). Méthode de la goutte sessile. Méthode de la pression de bulle maximale.		<ul> <li>Méthodes de mesure de tension superficielle.</li> <li>Ascension capillaire.</li> <li>Stalagmométrie (dosage eau - éthanol).</li> <li>Tensiomètre à lame ou à anneau.</li> <li>Pression de bulles et goutte sessile si les moyens matériels le permettent.</li> </ul>
3.5. Phénomènes électriques aux interfaces.		
Potentiels entre phases : de Galvani, de Volta et de surface. Double couche électrique : potentiel de distribution (d'électrodes, de membranes, entre liquides non miscibles) ; potentiel d'adsorption. Phénomènes électrocinétiques : électro-osmose ; potentiel d'écoulement ; électrophorèse.	Il s'agit d'une sensibilisation aux phénomènes. (2 heures maximum)	

PROGRAMME DEUXIÈME ANNÉE	COMMENTAIRES	PROPOSITION DE TRAVAUX PRATIQUES	
4 - VISCOSITE DES FLUIDES	4 - VISCOSITE DES FLUIDES : INTRODUCTION A LA RHEOLOGIE.		
4.1. Notions de rhéologie.			
Contrainte de cisaillement, déformation et vitesse de cisaillement. Définition d'un rhéogramme : courbe de la vitesse de cisaillement en fonction de la contrainte de cisaillement.	L'introduction peut s'appuyer sur un mouvement laminaire plan de cisaillement.		
4.2. Définitions des coefficients de viscosité.			
Viscosité dynamique η, viscosité cinématique ν, viscosité relative μ <sub>rel</sub> , viscosité spécifique μ <sub>sp</sub> , viscosité intrinsèque [μ]. Unités légales et industrielles. Distinction entre fluides	C'est essentiellement la viscosité dynamique qui sera utilisée.  Cette distinction peut être faite à		
newtoniens et non newtoniens.	partir de l'interprétation graphique de la viscosité dynamique sur un rhéogramme.		
4.3. Influence de différents paramètres sur la viscosité.			
Température, pression, nature chimique.	L'influence du temps sera étudiée au paragraphe 4.4. L'influence de la température ne satisfait à aucune théorie et ne fait donc appel qu'à des modèles empiriques.		
Viscosité des solutions et des suspensions : influence du solvant, de la concentration, de la taille et de la forme des particules. Influence de la masse moléculaire pour les solutions de polymères.	Importance des viscosités relatives et intrinsèques.	<ul> <li>Variation de la viscosité de l'eau avec la température (viscosimètre à capillaire).</li> <li>Viscosité d'une solution en fonction des concentrations.</li> <li>Mesure du degré de polymérisation d'une macromolécule de synthèse.</li> </ul>	

PROGRAMME DEUXIÈME ANNÉE	COMMENTAIRES	PROPOSITION DE TRAVAUX PRATIQUES
4.4. Comportement rhéologique et classification des fluides. Fluides au comportement	Il s'agit d'aborder la description	- Etude de quelques fluides à
indépendant du temps : - newtoniens ; - fluidifiants (pseudoplastiques) ou épaississants: lois de puissance ; - plastiques : seuil d'écoulement. Fluides au comportement dépendant du temps : - thixotropes : rhéogramme à hystérésis.	du comportement d'un fluide à partir des exemples. L'étude des modèles rhéologiques est hors programme.	l'aide d'un viscosimètre rotatif (plan-plan, cône-plan, à cylindres coaxiaux). Tracé de rhéogrammes. Fluides newtoniens, fluidisants, plastiques Influence du temps : pâtes thixotropes (yaourts, dentifrices,)
4.5. Méthodes de mesure de viscosité.		
Viscosimètre plan-plan et/ou cône-plan. Viscosimètre capillaire : répartition des vitesses dans un écoulement laminaire ; loi de Poiseuille. Viscosimètre à chute de bille. Viscosimètre rotatif.		

PROGRAMME DEUXIÈME ANNÉE	COMMENTAIRES	PROPOSITION DE TRAVAUX PRATIQUES	
5. SPECTROMÉTRIE DES PA	5. SPECTROMÉTRIE DES PARTICULES.		
5.1. Champ et potentiel électrique.			
Lignes de champ; surfaces équipotentielles. Champ uniforme. Action d'un champ électrique sur une particule électrisée au repos ou en mouvement: accélération d'une particule dans un spectrographe de masse; déviation électrostatique. Dipôles électriques: - application aux atomes; polarisabilité électronique; - application aux molécules; moment dipolaire, hydratation des ions.	C'est l'occasion de revoir la cinématique et la dynamique. Le théorème de Gauss est hors programme, tout comme les calculs de capacité de condensateurs. On donnera les formules sans démonstration. La loi de Coulomb peut être évoquée mais ne pourra pas faire l'objet d'une question à l'examen. On restera à un niveau qualitatif (descriptif).	- Expérience de Millikan.	
5.2. Champ magnétique.			
Rappel: champ magnétique créé par un solénoïde suffisamment long ou par des bobines d'Helmholtz.  Action d'un champ magnétique sur une particule électrisée en mouvement dans le vide et dans un milieu matériel (effet Hall). Production d'un faisceau monocinétique de porteurs de charges.  Application aux spectrographes de masse.	Le théorème d'Ampère et la force de Laplace sont hors programme.	<ul> <li>Mesure du quotient q/m pour un électron.</li> <li>Mesure de champs magnétiques (utilisation de teslamètre).</li> </ul>	

PROGRAMME DEUXIÈME ANNÉE	COMMENTAIRES	PROPOSITION DE TRAVAUX
		PRATIQUES
5.3. Milieux aimantés.  Notions sur le diamagnétisme, le paramagnétisme, le ferromagnétisme.  Matériaux magnétiques, température de Curie.  Production de champs magnétiques.  5.4. Transformations	Il s'agit essentiellement de décrire la production d'un champ magnétique pour un spectromètre de R.M.N	
radioactives.		
Emission de particules $\alpha$ , de particules $\beta^-$ , de particules $\beta^+$ , de photons $\gamma$ ; capture électronique. Production de radioéléments artificiels. Niveaux d'énergie dans le noyau; énergie de liaison par nucléon. Fission; fusion. Interactions des rayonnements avec la matière. Atténuation des $\gamma$ et des $X$ : relation $\Phi = \Phi_0$ e <sup>-<math>\mu x</math></sup> . Couche de demi-atténuation. Effets biologiques de l'exposition aux rayonnements: grandeurs caractéristiques: dose absorbée; débit de dose; équivalent de dose et leurs unités. Protection contre l'exposition; parcours moyen d'un ensemble de particules. Récepteurs: compteur de particules.	Les mécanismes des différentes transformations seront étudiés. On n'oubliera pas d'évoquer la nécessité de l'existence du neutrino et de l'antineutrino, ni de discuter les spectres d'énergie. L'émission de photons y sera interprétée comme résultant de la désexcitation du noyau fils. L'énergie de liaison sera comptée négativement.  Le but est de donner une information précise sur les risques encourus et en même temps de les démystifier. On insistera sur le fait que l'irradiation externe ne présente pas de danger, sauf accident majeur, mais que le risque important est celui de la contamination interne par voie respiratoire ou digestive. On donnera les doses légales autorisées ;et les ordres de grandeur de dose absorbée dans des situations particulières (irradiation d'origine naturelle et humaine) ainsi que les effets observés en fonction de la dose reçue.	<ul> <li>Détection α,β,γ.</li> <li>Comptage, échantillonnage.</li> <li>Absorption.</li> <li>Etude d'une transmutation avec un générateur de neutrons là où l'équivalent existe.</li> </ul>

PROGRAMME DEUXIÈME ANNÉE	COMMENTAIRES	PROPOSITION DE TRAVAUX PRATIQUES
6. SPECTROMÉTRIE DES RAYONNEMENTS ÉLECTROMAGNÉTIQUES.		
6.1. Généralités sur les ondes.		
Double périodicité. Ondes transversales et longitudinales. Principe de superposition (amplitudes faibles). Réflexion, réfraction. Interférences. Diffraction.	Cette partie du cours sera présentée au moyen de la cuve à ondes.	
6.2. Nature ondulatoire de la lumière.		
Interférences. Expériences de diffraction à l'infini par une fente rectangulaire. Vue d'ensemble du spectre électromagnétique.  Diffusion Rayleigh.  Polarisation rectiligne de la lumière : loi de Malus ; pouvoir rotatoire de certaines substances.  6.3. Etude des sources de	Cette partie sera traitée sous forme de TP-cours. L'ordre de présentation des interférences et de la diffraction est laissé libre. L'important est la mise en évidence de la relation entre la largeur de la tache centrale de diffraction et la largeur de la fente. Il faut donc montrer l'existence des minima d'éclairement et repérer leurs positions. Cette partie doit rester essentiellement qualitative.	- Polarimètre de Laurent.
radiations électromagnétiques.		
De l'ampoule à incandescence au tube de Crookes en passant par le laser.	Lampe à incandescence (spectre continu). Lampes spectrales : spectre discontinu. Laser : mécanisme de l'émission, cavité résonante, cohérences. On se limitera aux définitions pour des rayonnements quasi monochromatiques.	
Photométrie : flux, éclairement.		

PROGRAMME DEUXIÈME ANNÉE	COMMENTAIRES	PROPOSITION DE TRAVAUX PRATIQUES
6.4. Approximation de l'optique géométrique.		
Réflexion.	Réflexion: on tiendra compte du fait que dans certains spectroscopes la marche des rayons est assurée par des miroirs à symétrie sphérique ( mais tout développement sur le mode de fonctionnement est banni).	
Réfraction, réfraction limite, réflexion totale.	Réfraction : on n'oubliera pas d'évoquer le principe de fonctionnement des réfractomètres, ni celui des fibres optiques	
Lentilles minces convergentes dans les conditions de Gauss.	Lentilles : leur seul rôle en spectroscopie est de donner dans le plan du spectre des images différentes (raies) d'une même fente d'entrée. La relation intéressante est donc dx≈f*dα.	<ul> <li>Etude expérimentale des lentilles (pas de focométrie).</li> <li>Principe du collimateur.</li> <li>Principe de la lunette de visée.</li> </ul>
6.5. Systèmes dispersifs à réseau.		
Différences avec les appareils à transformée de Fourier.	Le prisme sera vu exclusivement en TP en raison de son intérêt historique et pédagogique. Pour le réseau, on se limitera aux conditions d'utilisation classiques (i=0; D <sub>m</sub> =0; spectre normal). Aucune démonstration de formule ne sera demandé à l'examen. Aucune formule ni aucun sens d'orientation ne sera imposé à l'examen. Tout schéma devra avoir une orientation explicitée.	- Etude du prisme et du réseau en lumière monochromatique Etude du prisme et du réseau en lumière polychromatique.
Diffraction des rayons X par les cristaux.		
6.6. Capteurs de lumière.		
Cellule photovoltaïque. Photomultiplicateurs (il est évident qu'il faudra parler de la cellule photoélectrique). Capteur CCD. Photodiode. Photorésistor.		- Mise en œuvre de capteurs.

PROGRAMME DEUXIÈME ANNÉE	COMMENTAIRES	PROPOSITION DE TRAVAUX PRATIQUES
	On s'intéresse aux phénomènes physiques plus qu'au dépouillement des spectres.  Cette source d'information est complémentaires de l'infrarouge sur la structure des molécules. On veillera à bien définir le flux d'énergie lumineuse et de définir la transmittance et l'absorbance à l'aide des flux lumineux et non	
électroniques ; principe des spectromètres.  6.7.3. Spectroscopie et fluorescence X. Principe d'obtention d'un spectre X.  6.7.4. R.M.N Principe ; interaction spin/champ ; noyaux étudiés en RMN ; noyau s=1/2 ; fréquence de Larmor ; déplacement chimique ; les deux catégories d'appareils.	des intensités lumineuses.	