Table des matières

Chapitre 1

Fonctions harmoniques

1.1 Calculs

1.1.1 Somme de 2 fonctions harmoniques de même pulsation

$$s_1(t) = A_1 \cos(\omega.t + \varphi_1)$$
$$s_2(t) = A_2 \cos(\omega.t + \varphi_2)$$
$$s_1 + s_2 = A.\cos(\omega.t + \varphi$$

avec :

$$\tan(\varphi) = \frac{A_1.\sin(\varphi_1) + A_2.\sin(\varphi_2)}{A_1.\cos(\varphi_)} + A_2.\cos(\varphi_2)}$$
$$A^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2.A_1.A_2.\cos(\varphi_1 - \varphi_2)$$

Généralisation :

$$s_i = A_i.\cos(\omega.t + \varphi_i)$$
$$S^2 = \sum_i A_i^2 + 2.\sum_{i>j} A_i.A_j.\cos(\varphi_i - \varphi_j)$$

1.1.2 Somme de 2 fonctions harmoniques de pulsations différentes

$$s_1(t) = A\cos(\omega_1.t)$$
$$s_2(t) = A\cos(\omega_2.t)$$
$$s(t) = A.(\cos(\omega_0 + \omega_m).t + \cos(\omega_0 - \omega_m).t$$

avec

$$\omega_0 = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}$$
$$\omega_m = \frac{\omega_1 - \omega_2}{2}$$
$$\omega_b att = 2.\omega_m = |\omega_1 - \ omega_2|$$

1.2 Moyennes

1.2.1 Produit

$$< s_1.s_2 >= \frac{1}{2}.A_1.A_2.\cos(\varphi_1 - \varphi_2)$$

$$< s_1.s_2 >= \frac{1}{2}.\Re(\underline{s_1}.\underline{s_2}^*) = \frac{1}{2}.\Re(\underline{A_1}.\underline{A_2}^*)$$

1.2.2 Carré de la somme de 2 fonctions harmoniques de même pulsation

$$< (s_1 + s_2)^2 >= \frac{A^2}{2} = \frac{A_1^2 + A_2^2 + 2.A_1.A_2.\cos(\varphi_1 - \varphi_2)}{2}$$

1.2.3 Produit de 2 fonctions de pulsations différentes

$$s_1.s_2 = \frac{1}{2}.A_1.A_2.(\cos((\omega_1 + \omega_2).t + \varphi_1 + \varphi_2) + \cos((\omega_1 - \omega_2).t + \varphi_1 + phi_2))$$

Moyenne sur une durée τ :
Si $\tau >> \frac{1}{|\omega_1 - \omega_2|}$, alors $< s_1.s_2 >= 0$.
Si $\frac{1}{\omega_1 + \omega_2} << \tau << \frac{1}{|\omega_1 - \omega_2}$, alors $< s_1.s_2 >= \frac{1}{2}.A_1.A_2.\cos((\omega_1 - \omega_2).t + \varphi_1 - \varphi_2)$.

1.2.4 Relation de Parceval

$$\underline{s}(t) = c_0 + \sum_{n=1}^{\inf} \underline{c_n}.\exp \jmath.n.\omega_0.t$$

$$< s^2(t) >= c_0^2 + \frac{1}{2}.\sum_{n=1}^{\inf} |c_n|^2 = c_0^2 + \frac{1}{2}.\sum_{n=1}^{\inf} (A_n + B_n)^2$$

Chapitre 2

Théorème du moment cinétique

2.1 Moment cinétique

Définition :

$$\vec{\sigma}_A = \overrightarrow{AM} \wedge \vec{p} = m\overrightarrow{AM} \wedge \vec{v}$$

Theorème

Dans un référentiel galiléen :

$$\left(\frac{d\vec{\sigma}_A}{dt}\right) = \vec{\mathscr{M}}_A(\vec{F}) = \overrightarrow{AM} \wedge \vec{F}$$

Mouvement à force centrale : mouvement pour lequel la force est colinéaire à OM.
Dans un référentiel galiléen

$$\left(\frac{d\vec{\sigma}_0}{dt}\right) = \vec{\mathscr{M}}_O(\vec{F}) + \vec{\mathscr{M}}_O(\vec{F_{ie}}) + \vec{\mathscr{M}}_O(\vec{F_{ic}})$$

2.2 Energie cinétique et travail

Définition : Puissance cinétique

$$\mathscr{P} = \vec{F} \cdot \overrightarrow{v_{M/R}}$$

Définition : Travail d'une force

$$\delta W = \mathscr{P}.dt$$

Theorème de la puissance cinétique

Dans un référentiel galiléen : $\mathscr{P} = \left(\frac{dE_c}{dt}\right)$.

Theorème de l'énergie cinétique

$$\Delta E_c = W(\overrightarrow{F})$$

2.3 Energie potentielle - mécanique

Définition :

Une force qui ne dépend que de la position de son point d'application définit un champ de force.

Définition :

On dit qu'un champ de force F dérive d'une E_p, si il existe une fonction scalaire E_p telle que : $\overrightarrow{F} = -\overrightarrow{grad} E_p$.

Travail d'une force dérivant d'une E_p

$$W_{A \to B} = \mathscr{E}_p(A) - \mathscr{E}_p(B)$$

Définition : Energie mécanique

$$\Delta E_m = W(\overrightarrow{F}_{nc})$$

Barrières de potentiel

2.4 Etude des équilibres

Définition :

- Un point est en équilibre dans un référentiel si sa vitesse reste nulle dans ce référentiel.
- Un point est en équilibre si et seulement si la somme des forces auxquelles il est soumis est nulle.
- Un point est en équilibre stable si la force qui apparaît quand on l'écarte infiniment peu de sa position d'équilibre a tendance à l'y ramener.

Equilibre et énergie potentielle

- Position d'équilibre $\Leftrightarrow \frac{d\mathscr{E}_p}{dt} = 0$.
- Position d'équilibre stable $\Leftrightarrow \frac{d^2\mathscr{E}_p}{dx^2} < 0$.
- Position d'équilibre instable $\Leftrightarrow \frac{d^2\mathscr{E}_p}{dx^2} > 0$.

Chapitre 3

Oscillateurs linéaires

3.1 Oscillations libres

3.1.1 Oscillateur harmonique

$$\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right) + \omega_0^2.x = 0$$

3.1.2 Aspect énergétique

$$\mathscr{E}_m = \frac{1}{2}kA^2 + \mathscr{E}_p(0)$$

3.1.3 Equirépartition de $\mathscr{E}_p$ et $\mathscr{E}_c$ pour l'oscillateur harmonique

$$< \mathscr{E}_p >= \frac{1}{2}\mathscr{E}_m$$
$$< \mathscr{E}_c >= \frac{1}{2}\mathscr{E}_m$$

3.1.4 Oscillateur harmonique spatial

$$\begin{cases} m\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)+k_1x= 0 \\ m\left(\frac{d^2y}{dt^2}\right)+k_2x= 0 \\ m\left(\frac{d^2z}{dt^2}\right)+k_3x= 0 \end{cases}$$

Aspect énergétique de l'oscillateur spatial : $\mathscr{E}_{m,tot} = \sum \mathscr{E}_m$.

3.1.5 L'oscillateur spatial isotrope

Un oscillateur harmonique spatial est dit isotrope si son $\mathscr{E}_p$ n'est fonction que de sa distance $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ au centre de force 0.

On a alors : $k = k_1 = k_2 = k_3$ et $\mathscr{E}_p = \frac{1}{2}k(\overrightarrow{OM})^2$.

D'où $\overrightarrow{f} = -\overrightarrow{grad}\mathscr{E}_p = -k\overrightarrow{OM}$.
Moment à force centrale donc mouvement plan.

3.1.6 Portrait de phase de l'oscillateur harmonique

$$\mathscr{E}_m = \frac{1}{2}kA^2$$

$$\mathscr{E}_m = \frac{1}{2}k(x^2 + \frac{v_0^2}{\omega_0^2})$$

D'où $\frac{x^2}{A^2} + \frac{v^2}{\omega_0^2 A^2} = 1$: équation cartésienne d'une ellispe.

3.2 Oscillateur harmonique amorti

3.2.1 Equation du mouvement

$$\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right) + 2\alpha\left(\frac{dx}{dt}\right) + \omega_0^2 x = 0$$

3.2.2 Résolution et discussion

$$\Delta = 4(\alpha^2 - \omega_0^2)$$

$\Delta > 0$

$$x(t) = A\exp r_1 t + B\exp r_2 t$$

$\Delta = 0$

$$x(t) = (At + B)\exp -\alpha t$$

$\Delta < 0$

$$x(t) = \exp -\alpha t(A\cos\omega t + B\sin\omega t)$$

avec $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \alpha^2}$.

3.2.3 Etude énergétique

Cas général

$$\left(\frac{d\mathscr{E}_m}{dt}\right) = \mathscr{P}_{frott}$$

Régime pseudo-périodique

Décrément logarithmique : $\delta = \ln(\dfrac{x(t)}{x(t+T)}) = \alpha T$.

$$\Delta\mathscr{E}_m = \mathscr{E}_m(\exp -2\delta - 1)$$

Pour de faibles amortissements : $\dfrac{\Delta\mathscr{E}_m}{\mathscr{E}_m} \approx -\dfrac{2\pi}{Q}$.

3.2.4 Portrait de phase

3.3 Oscillations forcées

3.3.1 Position du problème et équation

3.3.2 Réponse à une élongation sinusoïdale

Rappel

Résolution

Réponse à une élongation

Réponse en vitesse

Bilan énergétique

3.4 Oscillateurs non-linéaires

Chapitre 4

Système de deux points matériels : Application à la gravitation

4.1 Position du problème

Mouvement relatif

$$\mu\left(\frac{d^2\overrightarrow{r}}{dt^2}\right) = \overrightarrow{f_{1\to 2}}$$

avec $\overrightarrow{r} = \overrightarrow{M_1M_2}$ et $\mu = \dfrac{1}{M_1} + \dfrac{1}{M_2}$ la masse réduite du système.

Mouvement de chacune des particules dans R

$$\overrightarrow{GM_1} = -\frac{m_2}{m_1+m_2}\overrightarrow{r}$$

$$\overrightarrow{OM_2} = \overrightarrow{OG} + \frac{m_1}{m_1+m_2}\overrightarrow{r}$$

Intérêt de R*

Quantité de mouvement dans R* :

$$\overrightarrow{p}_{1^*} = -\mu\left(\frac{d\overrightarrow{r}}{dt}\right)$$

$$\overrightarrow{p}_{2^*} = \mu\left(\frac{d\overrightarrow{r}}{dt}\right)$$

Moment cinétique dans R* :

$$\overrightarrow{\sigma}_{G^*} = \mu\overrightarrow{r}\wedge\left(\frac{d\overrightarrow{r}}{dt}\right)$$

Energie cinétique :

$$\mathscr{E}_{c^*} = \frac{1}{2}\mu(\left(\frac{d\overrightarrow{r}}{dt}\right))^2$$

Mouvement à force centrale

Si un mouvement est à force centrale, la trajectoire du point est plane.Loi des aires :

$$\overrightarrow{C} = \overrightarrow{OM} \wedge \overrightarrow{v} = r^2\dot{\theta}\overrightarrow{k}$$

$C = ||\overrightarrow{C}||$ =constante des aires.

$$C = r^2\frac{\partial\overrightarrow{\theta}}{\partial t}$$

Théorème : un mouvement à force centrale se fait selon la loi des aires, le rayon $\overrightarrow{OM}$ balaye des aires égales pendant des temps égaux.
Conservation de $\overrightarrow{\sigma}$: $\overrightarrow{\sigma}_0 = m\overrightarrow{C}$.

Formules de Binet

$$\overrightarrow{a} = -C^2u^2[\frac{d^2u}{d\theta^2} + u]\overrightarrow{u_r}$$

$$v^2 = C^2[\frac{1}{r^2} + \frac{d\frac{1}{r}}{d\theta}^2]$$

4.2 Loi de conservation

Conservation du moment cinétique

$$\overrightarrow{\sigma}_{G^*} = \mu C$$

Conservation de l'$\mathscr{E}_m$

$$\mathscr{E}_m* = \frac{1}{2}\mu\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \mathscr{E}_p = constante$$

$\mathscr{E}_p$ effective

$$\mathscr{E}_m* = \frac{1}{2}\mu(\left(\frac{dr}{dt}\right))^2 + \mathscr{E}_{p,eff}(r)$$

$$\mathscr{E}_{p,eff}(r) = \mathscr{E}_p(r) + \frac{1}{2}\mu\frac{C^2}{r^2}$$

4.3 Etude du mouvement relatif

$$\frac{1}{2}\mu(\left(\frac{d\overrightarrow{r}}{dt}\right))^2 = \mathscr{E}_m * - \mathscr{E}_{p,eff} >= 0$$

4.4 Intéraction newtonienne

$$\mathscr{E}_p(r) = -\frac{Gm_1m_2}{r} + constante$$

Nature des trajectoires

- $\mathscr{E}_m* < 0$
  Etat lié : ellipse.
- $\mathscr{E}_m* > 0$
  Etat de diffusion : hyperbole.
- $\mathscr{E}_m* = 0$
  L'un des foyers est envoyé à l'infini : parabole.

Expression générale de $\mathscr{E}_m$*

$$\mathscr{E}_m* = \frac{Gm_1m_2}{2p}(e^2 - 1)$$

Mouvements elliptiques

$$C = 2\left(\frac{dS}{dt}\right)$$

Sur une période T : $C = \frac{2\pi ab}{T}$.

$$p = \frac{\mu C^2}{k}$$

Pour une ellipse : $p = \frac{b^2}{a}$.

$$\frac{T^2}{a^3} = \frac{4\pi^2}{GM}$$
$$\mathscr{E}_m* = -\frac{Gm_1m_2}{2a}$$

Mouvement des planètes

1. Les planètes décrivent des orbites elliptiques dont le soleil est l'un des foyers.
2. En des temps égaus, le rayon vecteur $\overrightarrow{SP}$ balaie des aires égales.
3. Les rapports $\frac{T^2}{a^3}$ relatifs aux diverses planètes ont tous la même valeur.

Mouvement des satellites artificiels

Première vitesse cosmique :

$$v_1 = \sqrt{fracGM_TR_T} = \sqrt{g_0R_T}$$

Seconde vitesse cosmique :

$$v_L = \sqrt{2}v_1$$

4.5 Analogie avec l'électrostatique

$$\overrightarrow{F}_{1\to 2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}.\frac{q_1.q_2}{r^2}.\overrightarrow{u}_r \qquad ; \qquad \overrightarrow{F}_{1\to 2} = -G.\frac{m_1.m_2}{r^2}.\overrightarrow{u}_r$$

$$\overrightarrow{E}_{1\to 2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}.\frac{q}{r^2}.\overrightarrow{u}_r \qquad ; \qquad \overrightarrow{A}_{1\to 2} = -G.\frac{m}{r^2}.\overrightarrow{u}_r$$

Tous les résultats telatifs à $\overrightarrow{E}$ se transposent à $\overrightarrow{A}$ (caractère conservatif du champ, existence d'un potentiel gravitationnel telle que l'énergie potentiell $U_p = m.W$ avec $W(M) = -G.\frac{M}{r}$).
Théorème de Gauss:

$$\oiint \overrightarrow{A} \cdot d\overrightarrow{S} = -4.\pi.G.M_{int}$$

Chapitre 5

Systèmes de points matériels : application aux collisions de points matériels

5.1 Eléments cinétiques d'un ensemble de points

Barycentre	$\overrightarrow{OG} = \dfrac{\sum m_i \overrightarrow{OM_i}}{\sum m_i}$
Résultante cinétique	$\overrightarrow{p} = \left(\sum m_i\right) \overrightarrow{v_G}$
Moment cinétique	$\overrightarrow{\sigma}_O = \sum_i m_i \overrightarrow{OM_i} \wedge \overrightarrow{v_i}$
Energie cinétique	$\mathscr{E}_c = \sum \dfrac{1}{2} m_i v_i^2$

5.1.1 Référentiel barycentrique

Référentiel centré en G dont les axes ont des directions fixes par rapport au référentiel choisit pour l'étude du système.

5.1.2 Quantité de mouvement dans R*

$$\overrightarrow{p^*} = \overrightarrow{0}$$

5.1.3 Moment cinétique

$$\overrightarrow{\sigma}_G = \overrightarrow{\sigma}_{G^*}$$

5.2 Etude dynamique

5.2.1 Théorème du centre d'inertie

Le mouvement du centre d'inertie d'un système est celui d'un point matériel qui aurait une masse égale à la masse totale du système et auquel serait appliqué la résultante des forces extérieures du système.

5.2.2 Théorème du moment cinétique

Dans R :

$$\left(\frac{d\overrightarrow{\sigma}_O}{dt}\right) = \sum_i \overrightarrow{OM_i} \wedge \overrightarrow{F_{ext,i}}$$

Dans R* :
Le théorème de moment cinétique est applicable dans R* en G, que celui-ci soit ou non galiléen sans qu'il y ait à tenir compte des forces d'inertie.

5.2.3 Système isolé

Si R est galiléen, R* est galiléen.

$$\overrightarrow{\sigma} = constante$$

5.3 Etude énergétique

5.3.1 Puissance et transfert des forces intérieures

$$r = AB$$

$$\mathscr{P}_{int} = \overrightarrow{F}_{AB}.\left(\frac{d\overrightarrow{r}}{dt}\right)$$

$$\delta W = \overrightarrow{F}_{AB}.d\overrightarrow{r}$$

5.3.2 Théorème de l'$\mathscr{E}_c$

$$\left(\frac{d\mathscr{E}_c}{dt}\right) = \mathscr{P}_{int} + \mathscr{P}_{ext}$$

$$\Delta\mathscr{E}_c = W_{int} + W_{ext}$$

5.3.3 Théorème de l'énergie mécanique

Si les forces sont conservatives, il existe une énergie potentielle d'intéraction déterminée par : $\overrightarrow{F}_{int} = -\overrightarrow{grad}\mathscr{E}_{p,int}$.

$$\Delta\mathscr{E}_c = W_{int,c} + W_{int,nc} + W_{ext,c} + W_{ext,nc}$$

$$\Delta\mathscr{E}_m = W_{int,nc} + W_{ext,nc}$$

5.4 Application aux collisions de points matériels

5.4.1 Conservation de la quantité de mouvement

$$\overrightarrow{p}_A = \overrightarrow{p}_B$$

$$m_A\overrightarrow{v}_A + m_B\overrightarrow{v}_B = m_A\overrightarrow{v}_{A'} + m_B\overrightarrow{v}_{B'}$$

5.4.2 Collisions élastiques

Le travail des forces intérieures est nul.

$$\frac{1}{2}m_A v_A^2 + \frac{1}{2}m_B v_B^2 = \frac{1}{2}m_A v_{A'}^2 + \frac{1}{2}m_B v_{B'}^2$$

$$v_{A'} = \frac{(m_A - m_B)v_A + 2m_B v_B}{m_A + m_B}$$

$$v_{B'} = \frac{(m_B - m_A)v_B + 2m_A v_A}{m_A + m_B}$$

5.4.3 Autres types de collisions

Choc mou : les deux points ne forment plus qu'un après le choc, il n'y a plus conservation de l'$\mathscr{E}_c$.
Choc inélastique : on définit un coefficient de réstitution en énergie : $0 < e = \dfrac{\mathscr{E}_c'}{\mathscr{E}_c} < 1$.

5.4.4 Collisions dans R*

$$\begin{cases} \overrightarrow{p}_A * + \overrightarrow{p}_B * = \overrightarrow{0} \\ \overrightarrow{p'}_A * + \overrightarrow{p'}_B * = \overrightarrow{0} \end{cases}$$

Si la collision est élastique :

$${p_A^*}^2 = {p_{A'}^*}^2 = {p_B^*}^2 = {p_{B'}^*}^2$$

Chapitre 6

Etude cinétique des systèmes matériels

6.1 blabla

Theorème de Koenig pour le moment cinétique

$$\vec{\sigma}_{O/\mathscr{R}} = M.\overrightarrow{OG} \wedge \overrightarrow{v_{G/\mathscr{R}}} + \vec{\sigma}^*$$

Système en translation $\vec{V}_{M/\mathscr{R}*} = \vec{0} \Rightarrow \vec{\sigma}^* = \vec{0}$

Additivité du moment cinétique

Le moment cinétique en O d'un système fermé de plusieurs sous-systèmes est la somme des moments cinétiques en O de chacun des sous-systèmes.

6.2 Energie cinétique

Définition :

$$E_{C/\mathscr{R}} = \frac{1}{2}.\int dm.\vec{V}^2_{M/\mathscr{R}}$$

Theorème de Koenig pour l'énergie cinétique

$$E_{c/\mathscr{R}} = \frac{1}{2}.M.\vec{V}^2_{G/\mathscr{R}} + E^*_C$$

Système en translation

$$E_{c/\mathscr{R}} = \frac{1}{2}.M\vec{V}^2_{G/\mathscr{R}}$$

Additivité de l'énergie cinétique

L'énergie cinétique en O d'un système fermé de plusieurs sous-systèmes est la somme des énergies cinétiques en O de chacun des sous-systèmes.

6.3 Eléments cinétiques d'un solide avec un axe de rotation

Theorème

$$E_{C/\mathscr{R}} = \frac{1}{2}.J_\Delta.\Omega^2$$

$$J_\Delta = \int dm.HM^2$$

$$E^*_{c/\mathscr{R}} = \frac{1}{2}.J_{\Delta_G}.\Omega^2$$

Theorème

$$\sigma_\Delta = J_\Delta.\Omega_{/\mathscr{R}} + \overrightarrow{\sigma}_\perp$$

Si le solide présente un axe de rotation : $\sigma_\Delta = J_\Delta.\Omega_{/\mathscr{R}}$.
Si $\Delta(O, \overrightarrow{u})$: $\sigma_{\Delta/\mathscr{R}} = \overrightarrow{\sigma}_{O/\mathscr{R}}.\overrightarrow{u}$.

En particulier dans le $\mathscr{R}^*$ il existe toujours un axe instantanné de rotation passant par G :Δ_G.

$$\overrightarrow{\sigma}^* = J_{\Delta_G}.\overrightarrow{\Omega}_{/\mathscr{R}} + \overrightarrow{\sigma}^*_\perp$$

$$\sigma^*_{\Delta_G} = J_{\Delta_G}.\Omega$$

Annulation de $\overrightarrow{\sigma}_\perp$

- Axe $\Delta =$ axe de symétrie du solide.
- Solide $=$ surface planen $G \in$ solide$\bigcap \Delta$, $\Delta \perp$ plan du solide.

Theorème de Huygens

Soient un solide d'axe Δ et Δ_G un axe parallèle à Δ passant par G.

$$J_\Delta = J_{\Delta_G} + M.d^2$$

où $d = dist(\Delta, \Delta_G)$.

Chapitre 7

Dynamique du point matériel

7.1 Postulats

7.1.1 Principe d'inertie

Il existe au moins un référentiel galiléen ou d'inertie tel que tout point matériel isolé est soit immobile, soit animé d'un mouvement rectiligne uniforme.

7.1.2 PFD

Vecteur quantité de mouvement : $\overrightarrow{p} = m\overrightarrow{v}$
Dans un référentiel galiléen : $\left(\dfrac{d\overrightarrow{p}}{dt}\right) = \sum \overrightarrow{F}$
Théorème : Tout référentiel en mouvement de translation rectiligne et uniforme par rapport à un référentiel galiléen est encore galiléen.

7.1.3 Principe de l'action réaction

Deux points matériels ne peuvent exercer l'un sur l'autre que des forces égales et opposées portées par la droite qui les joint.

7.1.4 Relativité galiléenne

Soient deux référentiel $\mathscr{R}$ et $\mathscr{R}'$ animés l'un par rapport à l'autre d'un mouvement de translation rectiligne et uniforme. Les lois physiques sont invariantes lorsqu'un passe de $\mathscr{R}$ à $\mathscr{R}'$.

7.2 PFD dans un référentiel quelconque

$$m\overrightarrow{a_r} = \overrightarrow{F} + \overrightarrow{F_{ie}} + \overrightarrow{F_{ic}}$$

avec :

$$F_{ie} = -m\overrightarrow{a_e}$$
$$F_{ic} = -m\overrightarrow{a_c}$$

Chapitre 8

thérorème généraux de la mécanique des systèmes matériels

8.1 Actions subies par un système

Définition :

Action :cause du mouvement dans un système matériel, par rapport à un référentiel géliléen.

8.2 Principe fondamental de la dynamique

Enoncé

Soient $\mathscr{R}$ un référentiel galiléen, O un point fixe de $\mathscr{R}$.
Soit un système S de résultante cinétique $\overrightarrow{P}$ et de moment cinétique $\overrightarrow{\sigma}_O$.

- $\left(\dfrac{d\overrightarrow{P}}{dt}\right) = \overrightarrow{F_{ext}}$
- $\left(\dfrac{d\overrightarrow{\sigma}_O}{dt}\right) = \overrightarrow{\mathscr{M}}_O(\overrightarrow{F_{ext}})$

Theorème de la résultante cinétique

Le mouvement du centre de masse d'un système matériel est équivalent au mouvement d'un point matériel G auquel on affecterait la masse totale du système.

Theorème du moment cinétique en projection sur un axe fixe

$$\left(\frac{d\sigma_\Delta}{dt}\right) = \overrightarrow{\mathscr{M}}_\Delta(\overrightarrow{F_{ext}})$$

Theorème du moment cinétique barycentrique

$$\left(\frac{d\overrightarrow{\sigma}_G}{dt}\right)_{\mathscr{R}} = \left(\frac{d\overrightarrow{\sigma}^*}{dt}\right)_{\mathscr{R}^*} = \overrightarrow{\mathscr{M}}_G(\overrightarrow{F_{ext}})$$

$$\left(\frac{d\sigma_{(G,\overrightarrow{u})}}{dt}\right) = \overrightarrow{\mathscr{M}}_{(G,\overrightarrow{u})}(\overrightarrow{F_{ext}})$$

Référentiel non galiléen

Dans un référentiel non galiléen, il faut tenir compte des actions d'inertie d'entraînement et d'inertie de Coriolis.

Condition d'équilibre d'un solide-système isolé

S en équilibre dans $\mathscr{R} \Rightarrow \begin{cases} \overrightarrow{F_{ext}} = \overrightarrow{0} \\ \overrightarrow{\mathscr{M}}_O(\overrightarrow{F_{ext}}) = \overrightarrow{0} \end{cases}$.

Système isolé (ne subissant aucune action extérieure) $\Rightarrow \begin{cases} \overrightarrow{P} = \overrightarrow{cst} \\ \overrightarrow{\sigma}_O = \overrightarrow{cst} \end{cases}$.

8.3 Aspect énergétique

Définition : Puissance d'une action

$$\mathscr{P} = \overrightarrow{R}.\overrightarrow{V}_{A/\mathscr{R}_G} + \Omega_{S/\mathscr{R}_G}.\overrightarrow{\mathscr{M}}_A(\rightarrow)$$

Propriétés :

- Indépendante du choix de A.
- La puissance totale d'un ensemble d'actions s'exerçant sur un système est la somme des puissances de chacune des actions.

Theorème de l'énergie cinétique

Cas d'un système de solides dans un référentiel galiléen :

$$\left(\frac{d\mathscr{E}_c}{dt}\right) = \mathscr{P}_{ext} + \mathscr{P}_{int}$$

Cas d'un solide dans un référentiel galiléen :

$$\left(\frac{d\mathscr{E}_c}{dt}\right) = \mathscr{P}_{ext}$$

Remarque

$\mathscr{P}_{int}$ est indépendante du référentiel dans lequel on la calcule.

Theorème de l'énergie cinétique (bis)

$$d\mathscr{E}_c = \delta W_{int} + \delta W_{ext}$$
$$\mathscr{E}_c(t_2) - \mathscr{E}_c(t_1) = W_{int,t_1\rightarrow t_2} + W_{ext,t_1\rightarrow t_2}$$

Définition : Action conservative

Une action est dite conservative si sa puissance dans $\mathscr{R}$ peut s'écrire sous la forme :

$$\mathscr{P} = -\left(\frac{d\mathscr{E}_p}{dt}\right)$$

Définition : Energie mécanique

$$\mathscr{E}_m = \mathscr{E}_c + \mathscr{E}_{p,int} + \mathscr{E}_{p,ext}$$

Theorème de la puissance mécanique

$$\left(\frac{d\mathscr{E}_m}{dt}\right) = P_{int,nc} + P_{ext,nc}$$

Propriétés :

- Ne donne qu'une équation.
- Il faut connaître la puissance des actions intérieurs.
- Relation scalaire.

Theorème

La puissance totales des actions de contact entre deux solides est indépendante du référentiel où on la calcule et $\mathscr{P}_{1\leftrightarrow 2} \leq 0$.

Définition :

On dit qu'une liaison entre deux solides est parfaite si la puissance totale des actions correspondant à cette liaison est nulle.

Loi de Coulomb

En présence de glissement :

$$\left\{\begin{array}{c} ||\overrightarrow{T}|| = f_c.||\overrightarrow{N}|| \\ \overrightarrow{T}_{1\to 2} \wedge \overrightarrow{V}_{G,2/1} = \overrightarrow{0} \\ \overrightarrow{T}_{1\to 2}.\overrightarrow{V}_{G,2/1} \leq 0 \end{array}\right.$$

f_c : coefficient de frottement dynamique ou cinétique. En l'absence de glissement :

$$||\overrightarrow{T}|| \leq f_s.||\overrightarrow{N}||$$

f_S : coeffisiont de frottement statique.

Phénomène d'arc-boutement

Lorsque $\dfrac{||\overrightarrow{T}||}{bip}$

Définition : Système conservatif

Système pour lequel les puissances des actions non conservatives (contacs, tensions, pressions) sont nulles.

Chapitre 9

Atome d'Hydrogène

9.1 Intro

Aspect ondulatoire

- 1665 : Hook $\rightarrow$ la lumière est une onde.
- Idée abandonnée au profit de la nature corpusculaire de la lumière.
- XIX : aspect ondulatoire reprit par Young.
- Milieu XIX : Maxwell : la lumière est une onde de fréquance $\nu \simeq 5.10^{14} Hz$ se propageant dans le vide àl la vitesse $c \simeq 3.10^{8} m.s^{-1}$. Cette onde EMest transversale.

Aspect corpusculaire

- L'aspect ondulatoire ne permet pas d'expliquer certains phénomènes : Effet photoéléctrique dont l'amplitude ne dépend pas de l'inensité du rayonnement mais de sa fréquance.
- Plank et Einstein $\rightarrow$ lumière corpusculaire.
- Chaque photon transporte un quantum d'énergie : $E = h.\nu$.

On a vu que l'on pouvait associer à une onde, une particule. En 1928 Louis de Broglie montre que l'on peut associer une onde à toute particule : $\lambda = \dfrac{h}{p}$ où p est la quantité de mouvement.

9.2 Modèle de Bohr

Définition :

Spectre continue : le rayonnement étudié comporte toutes les fréquances dans un intervalle donnnné.
Spectre discontinue (ou de raie) : le scpectre ne contient que certaines fréquances.
Spectre d'émission : on fournit de l'énergie à la matière sous forme thermique ou eléctrique. La matière alors excitée émet un spectre.

Série de Balmer

C'est la première observée, elle cccomporte 4 raies dans le visible.

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

avec $p \in [3; +\infty]$.

Autres séries

- 1906 : Lyman dans l'UV lointain.
- 1908 : Paschen dans l'IR.

Ritz et Rydberg montrèrent la relation générale suivante :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right)$$

avec $n, p \in \mathbb{N}^*$ et $p \geq n+1$.

Bilan

- Spectre discontinu,
- Quantification de l'énergie : $E = h.\nu = h.\frac{c}{\lambda}$,
- Série : ensemble de raies caractéristiques pour la même valeur de n.
- Dans un série : si $p \rightarrow +$
  $infty$, $\lambda \rightarrow \lambda_l$ et le spectre devient continu puis s'éstompe rapidement.

Atome de Thomson

En 1898, Thomson propose un modèle qui représente l'atome comme un nuage de particules positives et dans lequel sont dispersés des électrons. L'ensemble est électriquement neutre.

Modèle de Rutherford

Il suppose que le mouvement des électrons autour du noyau est analoque au mouvment des planètres autour du soleil. Mais les conclusions sont contraires aux résultats expérimentaux.

Modèle de Bohr

- Les électrons d'un atome ne peuvent se mouvoir autour du noyau que sur certaines orbites privilégiées. Chacune de ces orbites correspondant à une valeur déterminée de l'énergie de l'électronn.
- Lorsque l'électron se trouve sur une orbite privilégiées, sont état énergétique est stationnaire, on dit alors que l"atome est dans son état fondamental.
- Il postule que les orbites sont circulaires.
- Si l'atome n'est pas dans son état fondamental, c'est que les électrons effectuent des transitions d'un état d'énergie à un autre. Ces transitions se font âr émission ou absorbtion d'un photon.
- Le moment cinétique des électrons est quantifié.
- Les états stationnaires de l'électron sont ceux pour lesquels le moment cinétique orbital de l'électron est un multiple entier de $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

  $$\overrightarrow{\sigma} = \overrightarrow{r} \wedge m.\overrightarrow{v}$$

  $$||\overrightarrow{\sigma}|| = mvr = n.\frac{h}{2\pi}$$

  or d'après Rutherford : $mv^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}.\frac{e^2}{r}$

  d'où $r = \frac{n^2.h^2.\epsilon_0}{\pi.m.e^2}$ ou $r = n^2.a_0 = n^2.0,53\,\mathring{A}$,

  d'où $E = -\frac{m.e^4}{8.\epsilon_0^2.n^2.h^2}$ ou $E = -\frac{13,6}{n^2}$

Définition : Hydrogénoïde

Edifice monoatomique à un électron.

Theorème

Pour un hydrogénoïde :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2}.z^2$$
$$r_n = n^2.\frac{a_0}{z^*}$$

9.3 Modèle quantique

Principe d'incertitude d'Heisenbeg

On ne peut connaître à la fois la position et la quantité de mouvment d'une particule :

$$\Delta x.\Delta p \geq \hbar$$

Fonction d'onde

Equation de Schrödinger : $H\Psi = E.\Psi$.

- Ψ n'ap as de signification physique mais elle traduit tout ce que l'on sait sur l'électron.
- Ψ peut être réelle ou complexe.
- $dP = |\Psi|^2 .dv$: probabilité de présence.

Nombres quantiques

- n : nombre quantique principal $\in \mathbb{N}$ il est lié aux valeurs possibles de E.
  Plus n est grand plus l'espace dans lequel est l'electron est grand.
- l : nombre quantique secondaire, $0 \leq l \leq n-1$.
  l quantifie le module du moment cinétique : $|Mc|\ \sqrt{l(l+1)}.\hbar$.
- m_l nombre quantique tertiaire, $-l \leq m_l \leq +l$.
  m_l quantifie la composante sur $\overrightarrow{z}$ de $\overrightarrow{\sigma}$: $\sigma_z = m_l.\hbar$.

Définition :

Un niveau d'énergie est dit dégénéré quand il existe plusieurs fonctions d'onde correspondant à cette valeur de l'énergie.

Définition : Densité radiale de probabilité de présence

$$\mathscr{D}_r(r) = \frac{dP}{dr} = r^2.\mathscr{R}^2(r)$$

En cherchant le maximum de cette fonction, on en déduit le rayon d'une orbitale.

Chapitre 10

Atomes polyélectroniques

10.1 Approximations

- Négliger les interactions électroniques donne des valeurs trops différentes de l'expérience.
- Approximation de Slater : on considèe que l'électron est soumis à un champ dû au noyau et aux électrons se trouvant en dessous. Tout se passe comme si l'électron était soumis à l'influence d'une charge fictive : $Z_i^*.e$ avec $Z_i^* = z - \sigma_i$: coefficient d'écran dû aux autres électrons.
- Dans une couche (n) donnée, l'énergie d'une orbitale atomique est d'autant plus élevée que l est grand.
- Pour une valeur donnée de l, l'énergie d'une orbitale est d'autant plus élevée que n est grand.

10.2 Spin de l'électron

On introduit un quatrième nombre quantique, le nombre quantique de spin : $m_s = \pm\dfrac{1}{2}$.

$$\left\{ \begin{array}{r} \overrightarrow{S} = \sqrt{s(s+1)}.\hbar \\ S_z = m_s.\hbar \end{array} \right.$$

10.3 Configuration électronique d'un atome

Principe d'exclusion de Pauli

Une orbitale atomique caractérisée par l, l et m_l ne peut être unitliée pour décrire plus de deux électrons. Dans le cas où une orbitale atomique décrit deux électrons, ceux-ci sont nécessairement dans des états de spin différents.
$\Rightarrow$ deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir quatre nombres quantiques identiques.

Rèble de Klechkowski

Elle permet de classer les niveaux d'énergie.
Dans un atome polyélectronique, l'ordre de remplissage des orbitales est celui pour lequel la somme $n + l$ croît.
Quand deux orbitales atomiques différentes ont la même valeur pour $n+l$, l'orbitale atomique occupée

la première est celle dont le nombre quantique principal l est le plus petit.

$$\begin{array}{ccccc} 1s & & & & \\ & 2s & 2p & & \\ & & 3s & 3p & 3d \\ & & & 4s & 4p \\ & & & & 5s \end{array}$$

Règle de Hund

Quand un niveau d'énergie est dégénéré, et que le nombre d'électron n'est pas suffisant pour saturer ce niveau, l'état de basse énergie est obtenu en utilisant le maximum d'orbitales, les spin des électrons étant les mêmes.

Définition :

Paramagnétique : attiré.
Diamagnétique : repoussé.

Représentation de Lewis

On représente l'atome entouré par le nombre d'électron de sa couche externe :n donné.

Règle de Slater

Le but est de claculer le coefficient d'écran σ_i.
Méthode :

- Etablir la configuration de l'atome.
- Etablir des groupes d'électrons : $(1s)(2s2p)(3s3p)(3d)(4s4p)(4d)(4f)$.
- $\sigma_i = \sum \sigma_{ij}$.
  - Si l'electron appartient au groupe $1s$, le coefficient d'écran de l'autre électron est égal à 1.
  - Si l'électron appartient au groupe $(n_s n_p)$, le coefficient d'écran d'un électron appartenant) la couche n' est

$$\begin{array}{ccc} 1 & \text{si} & n' < n-1 \\ 0,85 & \text{si} & n' = n-1 \\ 0,35 & \text{si} & n' = n \\ 0 & \text{si} & n' > n \end{array}$$

  - Si l'électron appartient au groupe nd ou nf, le coefficient d'écran vaut 1 pour les électrons des groupes inférieurs et $0,35$ pour les électrons du même groupe.

Rayon d'une orbitale

Slater a proposé une expression approchée de la partie radiale des fonctions monoélectroniques :

$$R(r) = A.\left(\frac{r}{a_0}\right)^{n-1}.\exp\left(-\frac{z^*.r}{n.a_0}\right)$$

d'où $r = n^2.\frac{a_0}{z^*}$

Aspect énergétique

$$E = -13,6.\left(\frac{z^*}{n^*}\right)^2 eV$$

avec

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	4,7	4	4,2

.

Energie d'ionisation

Quand on ionise un atome, c'est l'électron de la dernière sous-couche (par la règle de Klechkowsky) qui est enlevé, sauf pour les éléments de transition où c'est un électron (ns) et non $(n-1)d$ qui est enlevé.

Chapitre 11

Classification périodique des éléments

11.1 Principe

- On classe les éléments par Z croissant de gauche à doite.
- Les lignes correspondent au remplissage des différents niveaux d'énergie. Cahque ligne commence par le remplissage de ns et se termine par le remplissage de np.
- Dans chaque colonne le nombre d'électrons de valence est le même.

- Lise Bécha Bien Chez Notre Oncle Ferdinand Nestor.
- Napoléon Mangea Allègrement Six poulets Sans Claquer d'Argent.
- Gaz Rares : He, Ne, Ar, Ke, Xe, Rn.

11.2 Evolution des propriétés physiques au sein de la CP

Définition : Energie d'ionisation

- Elle augmente de gauche à droite dans chaque ligne (quelques exceptions entre les colonnes 2 et 13).

- Exceptions N et O, N est un peu plus stable car

N	$\uparrow\downarrow$		$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
O	$\uparrow\downarrow$		$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$

- Elle diminue quand on change de ligne.
- Les énergies successives d'ionisation augmentent au fur et à mesure que l'on arrache des électrons.

Définition : Energie de premier attachement électronique A_1

Elle caractérise l'énergie mise en jeu lorsque cet atome (dans l'état gazeux) capte un électron.
- C'est une grandeur en générale négative.
- On définit l'affinité électronique $E_{ae} = -A_1$.
- Les gaz rares et les élements de la deuxième colonne et N possèdent une $A_1 > 0$.
- Discontinuité entre les éléments des colonnes $14 - 15$.

Définition : Electronégativité

- Elle traduit la capacité d'un atome à gagné ou à perdre des électrons.
- Plus elle est forte plus l'atome tend à conserver ses électrons et à en capter.
- Plus elle est faible plus l'atome a tendance à perdre ses électrons.
- C'est une grandeur artificielle, il existe plusieurs échelles.

[

Rayon atomique] C'est le rayon des orbites atomiques de valence : $r = n^2.\dfrac{a_0}{z^*}$.

- Dans une ligne, le rayon diminue de gauche à droite.
- Lorsqu'on passe d'une ligne à l'autre, brusque augmentation du rayon.
- Anomalies entre les colonnes 12 et 13.

Définition : Rayon de Van-der-Waals

C'est la moitié de la plus courte distance à laquelle peuvent s'approcher les noyaux de deux atomes identiques non liés entre eux et appartenant à des molécules différentes.
Il suit la même évolution que le rayon atomique, mais présente des variations plus importantes.

Définition : Rayon de Covalence

Il est égal à la moitié de la distance entre les noyaux de deux atomes d'un même élément liés dans la molécule du corps simple correspondant.
Il suit la même évolution que le rayon atomique.

Définition : Longueur de liaison

C'est la distance entre les noyaux de deux atomes unis par une liaison chimique.
Pour une liaison simple, on peut sommer les rayons de covalence.
Pour une liaison double ou triple, elle est inférieure à la somme des rayons de covlence.

Définition : Rayon ionique

Les cations sont toujours plus petits que les atomes dont-ils viennent et les anions toujours plus gros.
Un cation est d'autant plus petit qu'il est chargé et un anion est d'autant plus grand qu'il est chargé.
Le rayon ionique décroît le long d'une ligne, il augmente lorsque l'on descend une colonne : rupture $13 \rightarrow 14$, anions $\rightarrow$ cathions.

Définition : Pouvoir polarisant

Il mesure l'influence d'un ion ou d'un atome sur le nuage électronique d'un atome voisin.
Le pouvoir polarisant est d'autant plus grand que la déformation est importante.
On constate expérimentalement que ce sont les petites entités qui on le pouvoir polarisant le plus important.

Définition : Polarisabilité

Elle mesure l'aptitude du nuage électronique à se déformer sous l'action d'un champ électrosatique.
La polarisabilité est d'autant plus grande que la déformation est importante.
On constate expérimentalement que ce sont les grosses entités qui on la polarisabilité la plus importante.

11.3 Evolution des propriétés chimiques au sein de la CP

Définition : Caractère oxydo-réducteur

L'évolution du caractère oxydant est identique à l'évolution de l'électronégativité.

Définition : Caractère acido-basique des oxydes

Le caractère acide augment de gauche à droite.
Lorsque la différence d'électronégativité est grande, le composé est plus soluble dans l'eau.

11.4 Etude des familles chimiques

H

- Il perd difficilement son unique électron $\rightarrow E_i$ importante.
- Il peut capter un électron.
- Il peut pénétrer la structure de certains métaux du bloc $d \rightarrow$ hydrures intersticiels.

Alcalins (I)

- Ils perdent facilement leur électrons $\rightarrow E_i$ faible.
- Métaux électropositifs.
- Caractère réducteur marqué qui augment lorsqu'on descend dans la colonne.
- Ils formes avec les halogènes des sels solubles dans l'eau.

Alcalino-terreux (II)

- A part Be, ils ont tendance à s'ioniser en perdant les deux électrons.
- Caractère réducteur relativement important.

Halogènes (VII)

- A l'état de corps simpls, ils se présentes tous sous la forme de molécule X_2 stable.
- Ils s'associent à H pour former des halogènures d'hydrogène.
- Ils présentent des propriétés acides en solution.
- Ils captent facilement un électron.
- Ce sont des oxydants.

Chapitre 12

Structures électronique des molécules

12.1 Théorie de LEWIS

Définition : Liaison covalent

Une liaison qui est formée par la mise en commun dun électron par chaque atome.

Définition : Liaison de coordination

L'un des atomes possède un doublet d'électrons et l'autre atome une orbitale vide.

Règle de L'octet

Elle suppose qu'au sein d'une molécule, les atomes vont mettre en commun autant d'électrons qu'il est nécessaire à la réalisation de l'octet.
A partir de la quatrième période, on peut envisager une extension de la règle de l'octet à 18 électrons.

12.2 Représentation de LEWIS

Définition : Charge formelle

Pour rendre compte des transfers électroniques, on attribue un nombre d'électrons N_a à chaque atome.
On le calcul ainsi :
- Une liaison est partagée de façon équitable entre les deux atomes.
- Si un atom possède un doublet libre, on lui attribue ce doublet.

Définition : Nombre d'insaturation

$$N_I = \frac{2.n^{IV} + n^{III} - n^I + 2}{2}$$

où
- n^{IV} est le nombre d'atomes tétravalents (C).
- n^{III} est le nombre d'électrons tétravalents (N, P).
- n^I est le nombre d'atomes monovalents $(H, F, \dots)$.

Pour un ion de charge $q = z.e$:

$$N_I = \frac{2.n^{IV} + n^{III} - n^I + 2 + z}{2}$$

Ecriture de la formule de LEWIS

1. Déterminer le nombre N_e d'électrons de valence : $N_e = \sum N_v - z$.
   - $\dfrac{N_E}{2}$ doublets si N_e est pair.
   - $\dfrac{N_e - 1}{2}$ doublets si N_e est impair.
2. Faire apparaître l'atome central et les atomes termiaux (pour un acide, H est lié à un O ou par défaut à l'atome central).
3. On relie par des liaisons simples, l'atome central aux atomes terminaux.
4. On complète l'octet des atomes terminaux à l'aide des doublets.
5. On reporte tous les doubles restants sur l'atome central.
6. Si l'atome central ne vérifie pas l'octet, on envisage des liaisons multiples.
7. Calculer les charges formelles.

Définition : Mésomérie

Si les règles précédentes conduisent à écrire plusieurs formules de LEWIS, on dit que la structure réelle est hybride de résonnance entre les formes mésomères.

Sélections des formes mésomères les plus probables

Les représentations de LEWIS qui décrivent les configurations les plus stables d'une molécules ou d'un ion sont celles pour lesquelles la somme des valeurs absolues des charges formelles est minimale? La ou les formules de LEWIS les plus probables sont celles qui attribuent la charge négative à l'atome le plus électronégatif et la positive à l'autre.

Propriétés :

- Plus la multiplicité est grande, plus la liaison est courte.
- La distance d_{AB} associant un élément A à un élément d'une même famille augmente en descendant dans leur colonne.
- La distance d_{AB} associant un élément A à des éléments d'un même ligne diminue lorsque l'on va de gauche à droite.

Définition : Moment dipolaire

L'existence de deux charges qui apparaissent à la suite de la différence d'électronégativité des atomes induit l'existence d'un moment dipolaire.

$$||P|| = d_{AB}.q$$

12.3 Théorie VSEPR

Principe

Toutes les paires liantes et non liantes sont équivalentes et situées à une mêm distance du noyau de l'atome central comme si elles se plaçaient à la surface d'une sphère centrée sur le noyau de l'atome central.

Les électrons de ces paires se repoussant, les paires se localisent sur la sphère de telle sorte que les distances entre elle soient maximales.

- La présenced d'un doublet non liant entraîne la déformation de l'angle. Il est plus volumineux qu'un doublet liant et il entraîne une "fermeture" de l'angle $X - A - X$.
- Lorsque l'électronégativité de l'atome central augmente, l'angle $X - A - X$ augmente.
- Lorsque l'électronégativité de l'atome périphérique augmente, l'angle $X - A - X$ diminue.

Chapitre 13

Etude de l'état cristallin

13.1 Généralités

Trois états de la matière

- Gazeux : les constituants sont éloignés et en mouvement : intéraction faible.
- Liquide : constituantes en contact les uns avec les autres, mais peuvent se déplacer.
- Solide : état ordonnée, constituants fixes.

Définition : Etat cristallin

Les constituants sont organisé de manière régulière :réseau cristallin.

Définition : Solide amorphe

Les constituants ne sont pas réorganisés, le solide est instable et tend vers l'état cristallin.

13.2 Différents types de liaisons

Définition : Cristaux métalliques

Le modèle classique considère un métal comme un ensemble d'ions lourds et immobiles immérgés dans un gaz d'électrons libres susceptibles de se déplacer.
La cohésion du cristal est alors assurée par des forces électrostatiques entre les ions positifs et les charges néatives des électrons libres.

Définition : Cristaux covalents

Dans ce cas, les constituants sont des atomes, et la cohésion du cristal est assurée par des liaisons covalentes.

Définition : Liaison ionique

Une liaison covalente correspond à la mise en commun d'électrons par deux atomes.
Si ces deux atomes sont différents, la liaison covalente est polarisée. Dans le cas où la différence d'électroinégativité est trop importante ($\Delta\Xi \geq 2$), on a formation d'ions et une liaison de type électrostatique (liaison ionique).

Définition : Cristaux moléculaires

Dans ce cas, les constituants du cristal sont des molécules. La cohésion de ces cristaux est assurée par des liaisons de Van-der-Waals.
Ce sont des liaisons de type dipôle-diplôle.
Ce sont des liaisons faibles, les cristaux moléculaires sont caractérisés par des constantes physiques faibles.
On distingue trois types d'intéractions :

- intéraction dipôle permanent - dipôle permanent (molécules polaires)
- intéractions dipôle permanent - dipôle induit (molécules polaires et apolaires)
- intéraction dipôle induit - dipôle induit (molécules apolaires)

Définition : Liaison hydrogène

Il s'agit d'une liaison électrosatique dûe à la présence d'une liaison $A-H$ fortement polarisée et d'un doublet non liant.

$$A-H\ldots|B-$$

13.3 Notions de cristallographie

Définition : Réseau

Il s'agit en général d'un empilement régulier de particules.

Définition : Maille

Volume permettant de décrire le réseau et qui âr reproduction dans les trois directions donne le cristal.
On distingue les mailles simples des mailles multiples. La maille est simple s'il n'y a de noeuds qu'au 8 sommets du parallélépipède.

Définition : Motif

Pour un cristal, le motif peut-être un atome, une molécule ou un ion. L'usage veut que l'on place le motif en un nœud du réseau.

Définition : Compacité

Nombre sans diménsion qui mesure le taux d'occupation réel de l'espace par les motifs assimilés à des sphères :

$$C=\frac{\text{volume réellement occupé}}{\text{volume de la maille}}$$

Structures

Type	Coordinence	Nombre d'atome par maille	Paramètre de maille	Compacité
CFC	12	4	$a\sqrt{2} = 4.r$	$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$
HC	12	2	$a = 2.r$	$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$
CC	8	2	$\sqrt{3}.a = 4.r$	$C = \frac{\sqrt{3}}{8}.\pi \approx 0,68$
CS	6	1	$a = 2.r$	$C = \frac{\pi}{6} \approx 0,52$

Sites

Type	espace
Cubique	$\frac{r}{R} \leq \sqrt{3} - 1 \approx 0,7$
Octaédrique	$\frac{r}{R} \leq \sqrt{2} - 1 \approx 0,4$
Tétrahédirque	$\frac{r}{R} \leq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0,2$

13.4 Cristaux ioniques

Définition :

Un cristal ionique est un assemblage globalement neutre d'ions positifs et négatifs.

Conditions

La nature du site occupé doit respecter les inégalités suivantes qui traduisent le fait qu'un ion ne peut flotter librement dans un édifice constitué des ions de signe opposé.

$$\begin{aligned}
\text{site C: } & \sqrt{3} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq \quad 1 \\
\text{site O: } & \sqrt{2} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq \sqrt{3} - 1 \\
\text{site T: } & \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq \sqrt{2} - 1
\end{aligned}$$

Structure du type chlorure de Césium

Les ions Cl^- occupent les sommets d'un cube et les ions Cs^+ occupent les sites cubiques.

La structure globale est constituée par deux réseaux cubiques simples décalés de $a.\frac{\sqrt{3}}{2}$ le long de la diagonale du cube.

Structure de type $NaCl$

Les ions Cl^- occupent un réseau CFC et les ions Na^+ occupent la totalité des sites O.
La structure totale est constituée par deux réseaux CFC décalés de $\frac{a}{2}$ le long d'une arrête.

Structure de type blende : ZnS

Les S^{2-} occupent les noeuds d'un CFC, les Z_n^{2+} occupent les moitié des sites T.
La structure totale est constituée par deux réseaux CFC décalés de $\frac{1}{4}$ le long d'une diagonale.

Structure de type fluorine : CaF_2

Les F^- occupent les sommets des 8 cubes de côté $\frac{a}{2}$ et les Ca^{2+} occupent 4 des sites cubiques. Si on prend Ca^{2+} comme origine, on peut décrire CaF_2 par :
- Ca^{2+} occupent un CFC (4/maille)
- F^- occupent tous les sites T (8/maille)

Bilan

Type	Motif/maille	Coordinance +/-	Coordinance +/+	Compacité
$CsCl$	1	8	6	$\frac{4\pi}{3}.\frac{r^3+R^3}{a^3} \approx 0,68$
$NaCl$	4	6	12	$\frac{16\pi}{3}.\frac{r^3+R^3}{a^3} \approx 0,667$
ZnS	4	4	12	$\frac{16\pi}{3}.\frac{r^3+R^3}{a^3} \approx 0,5$

13.5 Cristaux covalents

Diamant

Les carbones occupents les positions d'un CFC et 4 sites T → 8 atomes de carbone / maille.

$$C = \frac{8.\frac{4}{3}.\pi r^3}{a^3} \approx 0,34$$

Graphite

Empilement de feuillets plats.
- Au sein de ces feuillets, les C se regroupent en hexagones avec occupation de 3 des 6 barycentres.
- Chaque C est relié à 3 voisins.

Chapitre 14

Généralités sur les réactions chimiques en solution acqueuse

14.1 L'eau solvant

Définition : Soluté

Espèce dissoute.

Définition : Hydratation

Association entre soluté et molécules du solvant, le solvant gardant son individualité.

Définition : Hydrolyse

Rupture de liaisons et formation de nouvelles entité.

Rôle ionisant

Le moment dipolaire $\overrightarrow{p}$ crée un champ $\overrightarrow{E}$ susceptible de provoquer la séparation des charges au sein d'une molécule dans l'eau.

Rôle dispersant

Dans l'eau, la force d'intéraction entre charges est plus faibles $\rightarrow$ séparation et dispersion des ions.

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0.\epsilon_r}.\frac{q_1.q_2}{r^2}$$

or dans l'eau : $\epsilon_r \approx 80$.

14.2 Loi d'action de masse

Définition : Activité

C'est une grandeur sans dimension caractéristique d'un constituant i dans un mélange. Son expression dépend de l'état physique du constituant.

- Gaz : $a_i = \dfrac{p_i}{p_0}$ où $p_0 = 10^5 Pa$.
- Espèce en solution $a_i = \dfrac{c_i}{c_0}$ où $c_0 = 1 mol.L^{-1}$.

- Solvant : $a_i = 1$.
- Solide : $a_i = 1$.

Loi d'action de masse

Dans un équilibre chimique, quel que soit les quantités de réactifs introduites au départ, les activités vérifients à l'équilibre la loi d'action de masse :

$$\alpha_1.A_1 + \alpha_2.A_2 + \ldots \rightleftharpoons \alpha'_1.A'_1 + \alpha'_2.A'_2 + \ldots$$

$$K(T) = \frac{\Pi_i a_{A'_i}^{\alpha'_i}}{\Pi_i a_{A_i}^{\alpha_i}}$$

14.3 Composition du système à l'équilibre

Définition : Avancement de la réaction

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$$

Définition : Coefficient de dissociation

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles ayant réagit}}{\text{nombre de moles initial}} = \frac{\nu_i.\xi}{n_{i0}}$$

Définition : Rendement

$$r = \frac{\text{nombre de moles de produits}}{\text{nombre de moles pour une réaction totale}}$$

14.4 Lois de le Châtelier

Composition

Si on augmente la quantité de l'un des constituants, l'équilibre réagit dans le sens de sa consommation.

Pression

L'augmentation de pression entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens d'un diminution du nombre de moles gazeuses.

Température

Une augmentation de température provoque un déplacement d'équilibre dans le sens endothermique.

Chapitre 15

Réactions acido-basiques, de complexation et de précipitation

15.1 Couples acide/base

Définition : Arrhénius

Il définit un acide comme un corps pouvant libérer des protons, et une base comme un corps pouvant libérer des ions hydroxides.
Ces définitions ne permettent pas d'expliquer le comportement de NH_3.

Définition : Brönsted

Un acide est un corps susceptible de libérer un ou plusieurs H^+.
Une base fixe un ou plusieurs H^+.
On voit apparaître la notion de couple donneur accepteur : $acide \rightleftharpoons base + H^+$.

Définition : Lewis

Un acide est un corps possédant une lacune électronique.
Une base possède un doublet électronique.

Définition : pH

Pour une solution diluée : $pH = -\log[H_3O^+]$.

Définition : Amphotère

15.2 Couple ion complexe - ion métallique

Définition :

Les ions complexes-métalliques résultent de l'association d'un cation métallique(éventuellement d'un atome possédant une lacune) avec d'autres éspèces que l'on appelle coordinant ou ligands et possédant un doublet d'électrons libres.

Nomenclature des ligands

F^-	:	fluoro
Cl^-	:	chloro
Br^-	:	bromo
I^-	:	iodo
O^{2-}	:	oxo
H^-	:	hydro
OH^-	:	hydroxo
CN^-	:	cyano
SCN^-	:	thiocyanato
SO_4^{2-}	:	sulfato

Si le ligand est une molécule, on garde le nom de la molécule sauf pour

H_2O	:	aqua
NH_3	:	ammine
CO	:	carboxyle

Nomenclature des complexes

On indique le nombre et la nature des ligands puis l'atome ou l'ion central puis un chiffre romain précisant le nombre d'oxydation de l'atome central.
Si le complexe est négatif, on ajoute au nom de l'élément : "-ate".

15.3 Constante d'équilibre pour les couples acide/base

Définition :

Un acide fort en solution acqueuse correspond à une réaction totale.

- Un acide fort est donc totalement dissocié dans l'eau.
- H_3O^+ est le l'acide le plus fort à exister dans l'eau.
- On ne peut comparer en solution acqueuse deux acides forts.
- La base conjuguée de AH est dite indiférente (elle ne peut pas capter un proton).

Définition :

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

La constante d'équilibre est donnée par :

$$K(T) = \frac{[A^-]\,.\,[H_3O^+]}{[AH]\,.1} = K_a(T)$$

On définit : $pK_a = -\log(K_a)$.
Plus l'acide est fort, plus il se dissocie, dont plus K_a augmente et plus pK_a est petit.

Définition :

Par convention, une espèce est majoritaire devant l'autre s'il existe un facteur 10 entre leurs concentrations.

Prévisions

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2$$
$$K = \frac{K_1}{K_2}$$

Définition : Réaction prépondérante

La réaction d'un acide AH sur une base B_1 est dite prépondérante para rapport à la réaction de AH sur une base B_2 si le rapport des constantes d'équilibre est de l'ordre de 10^3.

15.4 Constante de formation globale d'un complexe

Définition :

$$M + n.L \rightarrow ML_n$$

On définit la constante globale de formation d'un complexe :

$$K_f(T) = \beta(T) = \frac{[ML_n]}{[M]\,.\,[L]^n}$$

On introduit : $pK_f = -\log(K_f)$.

Définition :

On peut définir les constantes de formations succéssives de ML_n :

$$k_{f_1} = \frac{[ML]}{[M]}.\,[L]$$

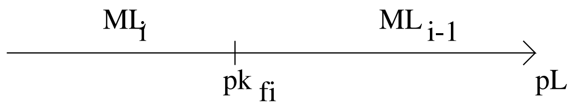
$$k_{f_2} = \frac{[ML_2]}{[ML]}.\,[L]$$

d'où

$$K_f = \Pi_{i=1}^{n} k_{f_i}$$

Définition : Domaine de prédominance

$$pL = \log(k_{f_i}) + \log\frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$$



15.5 Equilibres de précipication

Définition :

$$A_aB_b \rightleftharpoons a.A^{x-} + b.B^{y+}$$
$$K_s = \left[A^{x-}\right]^a.\left[B^{y+}\right]^b$$

Définition : Solubilité

On appelle solubilité s de ce soluté, le quotient de la quantité de soluté qui s'est dissout par le volume de V de solution ainsi saturée.

$$K_s = \left[A^{x-}\right]^a . \left[B^{y+}\right]^b = (as)^a.(bs)^b$$

Conditions de précipitation

Soit le système mettant en jeu : A_aB_b, A^{x-}, B^{y+}.

- Si la solution est saturée, il y a équilibre entre ces différentes espèces et : $K_s = [A^{x-}] . [B^{y+}]$.
- Si la solution n'est pas saturée, il n'y a pas de phase solide, mais uniquement des ions en solution.
  On définit alors le quotient de réaction : $Q_r = [A^{x-}] . [B^{y+}]$.
  Si $Q_r < K_s$, il n'y a pas de formation de précipité.

Domaine d'existence d'un précipité

$$MX \rightleftharpoons M^+ + X^-$$
$$K_S = \left[M^+\right] . \left[X^-\right]$$

On a au départ $[M^+]$ en solution et on ajoute $[X^-]$.
Au seuil de solubilité : $[M^+] . [X^-]_{lim} = Ks$.

Couplage précipitation / acido-basicité

La solubilité d'un sel à caractère basique augmente en milieu acide.
La solubilité d'un sel à caractère acide augmente en milieu basique.

Couplage précipitation-complexation

$$\begin{cases} M + n.L \rightleftharpoons ML_n : K_f \\ MA \rightleftharpoons M + A : K_s \end{cases}$$

L'ajout de ligand dans la solution saturée parmet d'augmenter la solubilité du précipité.
On dit que M est dissimulé vis à vis de la précipitation et ce d'autant mieux que :

- le complexe est stable,
- le précipité est soluble,
- le ligand est en excès.

Influence de T sur les équilibres de précipitation

En général, la solubilité augmente avec la température.

Chapitre 16

Réactions d'oxydo-réduction

16.1 Généralités

Définition :

Lorsqu'un élément X est additionné à T de plus forte électronégativité, on dit que X est oxydé par T.

Définition : **Nombre d'oxydation**

C'est la charge prise par l'atome au cours de l'ionisation qui est réelle dans les composés ioniques et fictive dans les composés covalents.

Propriétés :

- La somme des nombres d'oxydation des atomes dans une molécule est nulle.
- Elle est égale à la charge de l'ion dans un ion polyatomique.
- Certains atomes possèdent le même nombre d'oxydation quel que soient les atomes avec lesquels on les associe :

Elément	n-o	excéptions
alcalins	+I	
alacalinos-terreux	+II	
H	+I	sauf dans les hydrures métalliques : $LiH, NaH \rightarrow$ n-o(H) = -I
O	-II	sauf avec F : n-o = +II
		sauf dans les peroxydes : liaisons $O - O$
F	-I	

Définition :

L'oxydation correspond à une augmentation du nombre d'oxydation.
Pour chaque élément, la valeur absolue de la variation globale du nombre d'oxydation est égale au nombre d'électrons transférés.
Dans une réaction, la somme des variations des n-o des éléments affectés de leurs coefficients stœchiométriques est nulle.

Méthode

1. Calculer les nombres d'oxydation.
2. Appliquer la deuxième propriété.

3. Equilibrer les charges avec H^+ ou OH^-.
4. Equilibrer les O avec H_2O.

16.2 Potentiel d'électrode

Définition :

On appelle anode, l'électrode où se déroule l'oxydation.
On appelle cathode, l'électrode où se réoule la réduction.

Convention de représentation d'une pile

$$Z_n|Z_n^{2+}, SO_4^{2-} \cdots\cdots Cu^{2+}, SO_4^{2-}|CU$$

Définition : FEM d'une pile

Par convention :$e = V_D - V_G$

Définition : Potentiel d'électrode

Il s'agit de la force électromotrice de la pile formée par le couple étudié et le coupe H_3O^+/H_2.

Relation de Nernst

$$E = E^0(Ox/Red) + \frac{RT}{nF}.\ln(\frac{Ox}{Red})$$
$$E = E^0(Ox/Red) + \frac{0.06}{n}.\log(\frac{Ox}{Red})$$

Lien avec les propriétés thermodynamiques

$$\Delta_r G = -n.F.e$$

16.3 Les divers types d'électrodes

Définition : Electrodes de première espèce

Electrode métallique trempant dans une solution contenant l'un de ses ions.
Exemple : Ag/Ag^+.

Electrode à gaz.
Exemple : ESH

Définition : Electrodes de secondes espèce

Il s'agit d'une élctrode métallique en contact avec un sel soluble de ce métal et avec un sel à anion commun.
Exemples :

- $Ag|AgCl|K^+, Cl^-$
- Electrode au calomel : $Hg|hg_2Cl_2|K^+, Cl^-$
- Electrode au sulfate mercureux : $Hg|HgSo_4|K^+, SO_4^{2-}$

Définition : Electrodes de troisième éspèce

Métal inerte (Pt, graphite) trempant dans une solution contenant les deux formes du couple considéré.

16.4 Corrosion

Définition : Corrosion

Ensemble des phénomènes dans lesquel un métal tend à s'oxyder sous l'action de réactifs gazeux (corrosion sèche) ou en solution (corrosion humide).

Définition : Corrosion uniforme

La surface du métal est attaquée uniformément → étude du diagramme $E - pH$.
Il y a corrosion lorsque le domaine de stabilité du métal et celui de l'eau sont disjoints.

Définition : Domaine d'immunité

Domaine de stabilité du métal.

Définition : Domaine de Corrosion

Domaine où le métal est attaqué, et où les formes résultantes ne protègent pas le métal d'une attaque ultérieure (formes solubles).

Définition : Domaine de passivité

Formation par oxydation d'une couche protéctrice à la surface du métal qui protège le métal et bloque l'oxydation ultérieure (formes oxydées solides).

Définition : Corrosion différentielle

Elle apparaît en présence d'un milieu non uniforme (gradient de concentration de O_2, surface du métal non uniforme).
Les phénomènes de corrosion sont liés à la présence de micropiles.

Chapitre 17

Cinétique

17.1 Généralités

Les différents facteurs

- La température,
- la concentration des réactifs,
- la surface de contact,
- la lumière,
- la présence d'un catalyseur ...

Définition : Vitesse de réaction

$$v = \frac{1}{\nu_i} . \left(\frac{d\xi}{dt} \right)$$

En phase gazeuse : $v = \frac{1}{\nu_i} . \left(\frac{dP_i}{dt} \right)$

17.2 Influence de la concentration

Définition :

La plupart des réactions ont une loi de vitesse :

$$v = k.\Pi_i \left[R_i \right]^{\alpha_i}$$

On définit l'ordre global de la réaction par $p = \sum_i \alpha_i$ où les α_i sont les ordre partiels par rapport à chacun des réactifs.

Définition : Loi de Van't Hoff

Il s'agit du cas où les α_i sont égaux aux coefficients stœchiométriques.
On dit alors que la réaction est d'ordre simple.

17.3 Influence de la température

Loi d'Arrhénius

$$k = A.\exp(-\frac{\beta}{T})$$

avec A le facteur de fréquence de même dimension que k.
Et $B = \dfrac{E_A}{R}$ où E_A est l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits.
E_A représente l'énergie minimale que doivent posséder les réactifs pour que la réaction se produise.
E_A dépend de T, mais dans un domaine restrein de T, on peut faire l'hypothèse que $E_A \approx cst$ et on écrit la loi d'Arrhénius sous la forme suivante :

$$\ln(k) = ln(A) - \frac{E_A}{R.T}$$

$$\left(\frac{d\ln(k)}{dt}\right) = \frac{E_A}{R.T^2}$$

Définition : Temps de demi-réaction

On le définit comme le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif introduit.

Réactions d'ordre 1

$$[A]_t = [A]_0 \,.\exp(-k.t)$$

Expérimentalement, on trace $\ln \dfrac{[A]_t}{[A]_0}$ en fonction du temps, on doit obtenir une droite de pente $-k$.
Pour une réaction d'ordre 1 : $T_{1/2} = \dfrac{\ln(2)}{k}$.

Réactions d'ordre 2 avec un seul réactif

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = 2.k.t$$

Expérimentalement, on trace $\dfrac{1}{[A]_t}$ en fonction du temps, on doit obtenir une droite de pente $2k$.
Pour une réaction d'ordre 2 : $T_{1/2} = \dfrac{1}{2.k.[A]_0}$.

17.4 Détermination expérimentale

Méthode intégrale

On postule l'ordre, on vérifie.

Méthode différentielle

$$A \rightarrow \text{ produits}$$
$$v = k.\left[A\right]^p = -\left(\frac{d\left[A\right]}{dt}\right)$$
$$\ln(v) = \ln(k) + p.\ln(\left[A\right])$$

1. On mesure $\left[A\right]_t$ et on la trace.
2. Pour différents points, on trace la tangente à la courbe et on calcule la pente de cette tangente. On obtient ainsi v à différents instants.
3. On trace $\ln(v)$ en fonction de $\ln(\left[A\right])$.
   On obtient une droite de pente p et d'ordonnée à l'origine $\ln(k)$.

Méthode des temps de demi-réaction

$$A \rightarrow \text{ produits}$$
$$v = k.\left[A\right]^p = -\left(\frac{d\left[A\right]}{dt}\right)$$

Si $p = 1$, $t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration initiale. Si $p \neq 1$: $\ln(t_{1/2}) = \ln\left[\frac{2^{p-1}-1}{k.(p-1)}\right] - (p-1).\ln(\left[A\right]_0)$.
On trace $t_{1/2}$ en fonction de $\ln(\left[A\right]_0$. La pente donne l'ordre, l'ordonnée à l'origine donne k.

Technique de dégénérescence de l'ordre

Elle permet de déterminer les ordres partiels.
On maintient l'un des réactifs constant. On utilise ensuite l'une des méthodes précédentes pour déterminer l'ordre de l'autre réactif.

Méthode des vitesses initiales

On fait diverse expériences en faisant varier les concentrations initiales pour chaque espèce.
On fait le rapport de certaines vitesses afin d'éliminer l'inconnue et on détermine p.

17.5 Cas des réactions complexes

Réactions réversibles

$$\xi_v = \left[A\right]_0 . \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} . (1 - \exp -(k_1 + k_{-1})t)$$

Définition : Réactions parallèles

Deux réactions sont dites parallèles si elles possèdent au moins un des réactifs en commun.

17.6 Etude expériemental du déroulement temporel d'une réaction

Définition : Méthodes chimique

Une méthode est dite chimique si elle utilise une réaction de dosage pour suive l'évolution de la réaction.
Inconvénients :

- Il faut que cette réaction soit possible et rapide.
- Cela nécessite des prélèvements dans la solution de départ.
- Il peut-être nécessaire de faire une tremp.

Définition : Méthode physique

Elles permettent de faire des mesures en continu.

- mesure de ression,
- mesure de conductivité,
- mesure de l'absorbance,
- mesure de pH.

Chapitre 18

Mécanismes réactionnels

18.1 Actes élémentaires

Définition :

On appel acte élémentaire, le cas d'une réaction chimique dont l'équation chimique traduit ce qui se passe effectivement à l'échelle microscopique, c'est à dire qu'à l'échelle moléculaire, cette réaction se produit en une fois par collision efficace entre les réactifs.

Loi de Van't Hoff

Un acte élémentaire sui la loi de Van't Hoff.

Définition : Molécularité

La molécularité réprésente le nombre de réacifs mis en jeu dans une réaction.
Pour un acte élémentaire, la molécularité est égale à l'ordre globale.

Définition : Réaction exoénergétique

C'est le cas d'une réaction qui fournit de l'énergie à l'extérieur.
Si l'échange a lieu sous forme de chaleur, on parle de réaction exothermique.

Définition : Réaction endoénergétique

C'est le cas d'une réaction qui prend de l'énergie à l'extérieur.
Si l'échange a lieu sous forme de chaleur, on parle de réaction endothermique.

Définition : Collision efficace

Pour qu'il y ait réaction, il faut qu'il y ait une collision efficace entre les réacifs :

- les molécules sont favorablement orientées les unes par rapport aux autres.
- L'énergie cinétique des molécules doit être suffisante pour vaincre les forces de répulsion.
  Plus précisément, les molécules doivent passer par un état de transition (on dit qu'elles forment un complexes activé) dans lequel l'$\mathscr{E}_p$ est supérieur à l'$\mathscr{E}_p$ que possédait le système à l'état initial.
  Ce gain d'$\mathscr{E}_p$ est l'énergie d'activation.

18.2 Les différents types de mécanismes

Définition : Intermédiaires réactionnels

Ils ne figurent pas parmis les réactifs, ni parmis les produits, mais ils sont présents au cours de la réaction.
Ce sont des espèce peu stables et ils sont en concentration faible (on les appelle aussi des centres actifs).
On les obtient à la suite de ruptures de liaisons.

Définition : Rupture homolytique

Rupture symétrique, on peut obtenir des atomes ou des radicaux libres.
On peut les obtenir par thermolyse ou par photolyse.

Définition : Rupture hétérolythique

Formation d'ions.

18.3 Etablissment d'un mécanisme réactionnel

Approximation de l'étape cinétiquement prédominante

La vitesse de formation d'une éspèce produite par une succession d'actes élémentaires est déterminée par l'étape présentant la plus faible constante de vitesse.
Cette étape est appelée "étape cinétiquement déterminante" de la suite de réaction. Elle impose sa vitesse aux étapes suivantes et donc à la réaction globale de formation de l'espèce considérée.

Approximation de l'état quasi-stationnaire

Soit un intermédiaire réactionnel I formé par une réaction de constante de vitesse k_f et consommé par un ensemble de processus de constante de vitesse k_i, si l'une au moins des constantes $k_i >> k_f$, alors on peut montrer qu'après une phase d'induction, la vitesse globale de formation de I est négligeable par rapport aux vitesses de formation des produits et de disparition des réactifs de la réaction.
La concentration de I est alors dans un état quasi-stationnaire : $\left(\frac{dI}{dt}\right) = 0$.

18.4 Réactions par stades

Principe

On passe des réactifs aux produits selon un nombre limité d'actes élémentaires. Un intérmédiaire réactionnel est crée par l'un des actes puis disparaît dans l'acte suivant sans jamais être régénéré.
On parle d'un m"canisme en séquance ouverte.

18.5 Réactions en chaîne

Principe

On passe des réactifs aux produits selon un nombre souvent important d'actes élémentaires dûs à la répétition cyclique d'un processus de la chaîne.

Définition : Phase d'initiation

Elle permet de créer les intermédiaires réactionnels porteurs de chaîne.

Définition : Phase de propagation

- C'est la phase caractéristique des réactions en chaîne.
- Le bilan de cette phase est le bilan macroscopique de la réaction.
- Cette phase comporte toujours au moins deux actes.
- Cette phase peut se répéter indépendant des autres phases.

Définition : Phase de rupture

Elle permet de faire disparaître les intermédiaires réactionnels.
Au cours des phases d'initiation et de rupture, peuvent apparaître des produits mineurs de la réaction.

Chapitre 19

Lois fondamentales de l'électrocinétique

19.1 Généralités

Définition : Dipôles

Composant comprenant uniquement deux pôles.

Définition : Noeud

Point qui est la borne commune de plus de deux dipôles.

Définition : Branche

Association de dipôlesen série entre deux noeuds.

19.2 Lois de Kirschoff

Loi des noeuds

En un noeud :

$$\sum I_k = 0$$

Loi des mailles

Sur une maille :

$$\sum U_k = 0$$

19.3 Dipôles

Définition : Caractéristique

$$I = f(U \text{ ou } U = g(I)$$

Définition : Dipôles passifs

Si la caractéristique passe par 0, alors le dipôle est passif.

Définition : Dipôles linéaires

Un dipôle est linéaire si U et I sont reliées par une équation différentielle à coefficients constants.

Le résistor

- En série : $R = \sum R_i$.
- En parallèle : $\frac{1}{R} = \sum \frac{1}{R_i}$
- Diviseur de tension : $U_2 = \frac{R_2}{R_1 + R_2}.U_1$.
- Diviseur de courant : $I_2 = \frac{R_1}{R_1 + R_2}.I_1$.

Le condensateur

- En série : $\frac{1}{C} = \sum \frac{1}{C_i}$.
- En parallèle : $C = \sum C_i$.
- En courant continu : se comporte comme un interrupteur ouvert.

La bobine

- Mêmes lois d'association que pour le résistor.
- En courant continu : se comporte comme un fil.

Electrolyseur

- $I = \frac{U}{r} - \frac{U_0}{r}$
- r est la résistance dynamique.
- L'électrolyseur n'est pas vraiment un dipôle linéaire. Mais on peut le considérer avec une bonne approximation comme tel si $U > U_0$.

Générateur

- $U = E - r.I$.
- $\frac{E}{r}$ est le courant de rupture.

Thévenin - Norton

- $R_{th} = R_N$
- $I_N = \frac{E_{th}}{r}$

La diode

- $I = \frac{U}{r} - \frac{U_s}{r}$
- $U_s \approx 0,2 - 0,6V$

Définition : Point de fonctionnement

Si on associe deux dipôles actifs et passifs en régime continu, la solution (U, I) correspond à l'intersection des deux caractéristiques. Ce point particulier s'appel le point de fonctionnement du circuit.

19.4 Méthodes de résolution

Mise en équation

- Loi des noeuds.
- Loi des mailles.
- Loi des noeuds en termes de pottentiels.

Theorème de Millman

$$V_A = \frac{\sum V_k.G_k + \sum I_k}{\sum G_k}$$

Theorème de superposition

Dans un circuit linéaire comportant n générateurs, le potentiel en un noeud est la somme des potentiels que l'on obtiendrait en ce noeud en éteignant successivement tous les générateurs indépendants sauf un.
On éteind un générateur de tension en l'assimilant à un fil.
On éteind un générateur de courant en l'assimilant à un interrupteur ouvert.

Theorème de Thévenin

Une association de dipôle linéaires entre deux noeuds A et B, vue de l'extérieur peut être remplacée par un générateur de Thévenin dont les caractéristiques sont :

- E_{th} = tension U_{AB} à vide.
- R_{th} = résistance vue entre A et B si on éteint tous les générateurs indépendants.

Theorème de Norton

Une association de dipôle linéaires entre deux noeuds A et B, vue de l'extérieur peut être remplacée par un générateur de Norton dont les caractéristiques sont :

- I_n = intensité de court-circuit.
- $R_n = R_{th}$ = résistance vue entre A et B si on éteint tous les générateurs indépendants.

Chapitre 20

Régime transitoire

20.1 Circuit RC

- $U + \tau.\left(\dfrac{dU}{dt}\right) = E$
- $\tau = RC$

20.2 Circuit RLC

- $L.\left(\dfrac{d^2Q}{dt^2}\right) + R.\left(\dfrac{dQ}{dt}\right) + \dfrac{Q}{C} = E$
- $\Delta = \dfrac{R^2}{L^2} - \dfrac{4}{LC}$
- $\Delta > 0$: Régime apériodique sous-critique.
- $\Delta < 0$: Régime pseudo-périodique : $\omega = \sqrt{\dfrac{1}{LC} - \dfrac{R^2}{4.L^2}}$.
- $\Delta = 0$: Régime apériodique critique : retour le plus rapide.

Définition : Coefficient d'amortissement : σ

$$\Delta > 0 \Rightarrow \frac{R^2}{L^2} > \frac{4}{LC} \leq \sigma = \frac{R}{2}.sqrt\frac{C}{L} > 1$$

On met alors l'équation sous sa forme canonique :

$$\left(\frac{d^2Q}{dt^2}\right) + 2.\sigma.\omega_0.\left(\frac{dQ}{dt}\right) + \omega_0^2.Q = E$$

- Régime apériodique : $\sigma > 1$
$$q = A.\exp\big(-\sigma.\omega_0.(1+\sqrt{\Delta}).t\big) + B\exp\big(-\sigma.\omega_0.(1-\sqrt{\Delta}).t\big) + E$$
- Régime critique : $\sigma = 1$
$$q = (A.t + B).\exp(-\sigma.\omega_0.t) + E$$
- Régime pseudo-périodique : $\sigma < 1$
$$q = \exp(-\sigma.\omega_0.t).\left(Q_1.\cos(\omega.t) + Q_2.\sin(\omega.t)\right) + E$$

Définition : Décrément logarithmique

$$\delta = \sigma.\omega_0.T$$

Chapitre 21

Circuits linéaires en régime sinusoïdale forcé

21.1 Passage en complexes

- Le passage en complexes sert uniquement à simplifier les calculs, mais seule la partie réelle a une signification physique.
- Dans cette étude, on néglige le régime transitoire.
- La loi des noeuds et la loi des mailles sont applicables en régime sinusoïdale forcé en utilisant les amplitudes complexes.

21.2 Dipôles en régime sinusoïdal forcé

Condensateur

$$\underline{Z} = \frac{1}{j.C.\omega}$$
$$\varphi = -\frac{\pi}{2}$$

Bobine

$$\underline{Z} = j.L.\omega$$
$$\varphi = \frac{\pi}{2}$$

Règles

- Le diviseur de tension et le diviseur de courant sont encore applicables en remplaçant R par Z.
- Les lois d'association des impédances complexes sont les mêmes que celles du résistor.
- On peut appliquer Thévenin et Norton si les générateurs ont même fréquence.

21.3 Circuit RLC série

Définition : Fonction de transfert

On exprime la tension aux bornes de la résistance en fonction de la tension du générateur.

$$H(j\omega) = \frac{1}{1 + j.Q\left(\dfrac{\omega}{\omega_0} - \dfrac{\omega_0}{\omega}\right)}$$

Définition : Pulsation de résonnance

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$$

Définition : Facteur de qualité

$$Q = \frac{L.\omega_0}{R}$$

Définition : Bande passante

On appel bande passante à $-3db$ la différence $\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1$ telle que $G(\omega_1) = G(\omega_2) = \dfrac{G_{max}}{\sqrt{2}}$

Etude de la phase

Pour étudier le signe de la déricée de $\varphi(\omega)$, il suffit d'étudier le signe de $\dfrac{d\tan\varphi}{d\omega}$.

Méthode

- Etablir $H(j\omega)$.
- Réduction canonique : $\omega_0 = \dfrac{1}{\sqrt{LC}}$ et $Q = \dfrac{L.\omega_0}{R}$.
- Etude de G.
- Etablir $\cos(\varphi)$ et $\sin(\varphi)$

21.4 Puissance

Theorème

En régime sinusoïdale forcé, la puissance électrocinétique moyenne consommée par une bobine ou un condensateur est nulle.

Chapitre 22

Filtres

22.1 Généralités

Définition : Quadripôle

Cricuit électrique dont on distingue deux entrées et deux sorties.

Fonction de transfert

$$H(j\omega) = \frac{b_m.(j\omega)^m + b_{m-1}.(j\omega)^{m-1} \ldots + b_1.j.\omega + b_0}{a_n.(j\omega)^n + a_{n-1}.(j\omega)^{n-1} \ldots + a_1.j.\omega + a_0}$$

Définition : Stabilité

On dit que le filtre est stable si la fonction de transfert reste finie quelle que soit la valeur de la fréquence, en particulier en $+\infty$.

Définition : Pulsation de coupure

C'est la pulsation pour laquelle $G(\omega_c) = \dfrac{G_{max}}{\sqrt{2}}$
Pour $\omega = \omega_c$, $G_{db} = G_{db,max} - 3db$.

22.2 Filtres d'ordre 1

Passe bas

$$H(j\omega) = \frac{1}{1 + j.R.C.\omega}$$

$$\omega_c = \frac{1}{R.C}$$

En basses fréquences : $\varphi = 0$
En hautes fréquences : $\varphi = -\dfrac{\pi}{2}$
En hautes fréquences : comportement d'intégrateur.

Passe haut

$$(j\omega) = \frac{j.R.C.\omega}{1 + j.R.C.\omega}$$

$$\omega_c = \frac{1}{RC}$$

En basses fréquences : $\varphi = \frac{\pi}{2}$
En hautes fréquences : $\varphi = 0$
En basses fréquences : comportement de dérivateur.

Chapitre 23

Champ électrostatique et potentiel électrostatique

23.1 Généralités

- Pour un système fermé, la charge éléctrique reste constante.
- La charge éléctrique est quantifiée.
- La charge est invariante par changement de référentiel.

Densité volumique de charges : ρ

$$\begin{aligned}
&[\rho] = C.m^{-3} \\
&d^3Q = \rho d\tau \\
&Q_{tot} = \iiint \rho(M) \cdot d\tau
\end{aligned}$$

Densité surfacique de charges : σ

$$\begin{aligned}
&[\sigma] = C.m^{-2} \\
&d^2Q = \sigma dS \\
&Q_{tot} = \iint \sigma dS
\end{aligned}$$

Densité linéique de charges : λ

$$\begin{aligned}
&[\lambda] = C.m^{-1} \\
&dQ = \lambda dl \\
&Q_{tot} = \int \lambda dl
\end{aligned}$$

Loi de Coulomb

$$\overrightarrow{F_{1\to 2}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}.\frac{q_1 q_2}{r^2}\overrightarrow{u_{1\to 2}}$$

23.2 Champ

Définition : Champ crée par une charge ponctuelle

$$\overrightarrow{E}_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}.\frac{q_1}{r^2}.\overrightarrow{u}_{1\to 2}$$

Champ crée par un ensemble de charges ponctuelles

Distribution		
Volumique	*Surfacique*	*Linéique*
$dQ = \rho d\tau$	$dQ = \sigma dS$	$dQ = \lambda dl$
$\overrightarrow{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\iiint_V \frac{dQ}{r^2}\overrightarrow{u}$	$\overrightarrow{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\iint_S \frac{dQ}{r^2}\overrightarrow{u}$	$\overrightarrow{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\int_L \frac{dQ}{r^2}\overrightarrow{u}$

Définition : Ligne de champ

Une ligne de champ est telle qu'en chaque point de cette ligne, $\overrightarrow{E}$ est tangent cette ligne.
Equation :

$$\overrightarrow{E} \wedge \overrightarrow{dl} = \overrightarrow{0}$$

Deux lignes de champ ne peuvent se couper en M que si :

- en M le champ est nul.
- en M le champ n'est pas défini

Définition : Tube de champ

L'ensemble des lignes de champ s'appuyant sur une courbe fermée engendre une surface appelée tube de champ.

Propriétés de symétrie

- Un plan de symétrie : $\overrightarrow{E}$ appartient à ce plan
- Un axe de symétrie : $\overrightarrow{E}$ appartient à cet axe
- Un plan d'antisymétrie : $\overrightarrow{E}$ est perpendiculaire à ce plan
- Un axe d'antisymétrie : $\overrightarrow{E} = \overrightarrow{0}$

23.3 Potentiel électrostatique

Définition : Circulation

$$C = \int \overrightarrow{E} \cdot d\overrightarrow{l}$$

Définition : Potentiel

$$\begin{aligned}
&dC = \overrightarrow{E} \cdot \overrightarrow{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{q}{r^2}\overrightarrow{u} \cdot \overrightarrow{r} \\
&dC = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{q}{r^2}dr = \frac{q}{4\pi\epsilon_0}d(-\frac{1}{r}) \\
&dC = -dV \\
&dC = \overrightarrow{E} \cdot \overrightarrow{r} = -dV \quad or\ d\overrightarrow{f} = \overrightarrow{grad}f.d\overrightarrow{l} \\
&donc \quad \overrightarrow{E} = -\overrightarrow{grad}V
\end{aligned}$$

Potentiel d'une distribution continue de charges

$Distribution$		
$Volumique$	$Surfacique$	$Linéique$
$dQ = \rho d\tau$	$dQ = \sigma dS$	$dQ = \lambda dl$
$\overrightarrow{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\iiint_V \frac{dQ}{r}\overrightarrow{u}$	$\overrightarrow{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\iint_\Sigma \frac{dQ}{r}\overrightarrow{u}$	$\overrightarrow{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\int_\Gamma \frac{dQ}{r}\overrightarrow{u}$

23.3.1 Divers

- $\overrightarrow{E}$ normal aux surfaces équipotentielles
- $\overrightarrow{E}$ est orienté dans le sens des potentiels décroissants

Chapitre 24

Flux de E, théorème de Gauss

24.1 Angle solide

Définition :

$$\Omega = \frac{S_r}{R^2}$$

Angle solide élémentaire algébrique

Soit dS une surface orientée par $\overrightarrow{n}$ et située à une distance r de O.

$$d\Omega = \frac{d\overrightarrow{S}.\overrightarrow{u}}{r^2}$$

24.2 Flux de E à travers une surface fermée

Définition :

$$d\Phi = \overrightarrow{E}.dS.\overrightarrow{n}$$
$$\Phi = \oiint \overrightarrow{E} \cdot d\overrightarrow{S}$$

Φ est linéaire par rapport au champ et par rapport à la surface.

Flux élémentaire crée par une charge ponctuelle

$$d\Phi = \overrightarrow{E}.d\overrightarrow{S} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}.\frac{q}{r^2}.\overrightarrow{u}.d\overrightarrow{S} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0}.\Omega$$

24.3 Théorème de Gauss

Enoncé

Le flux électrostatique sortant d'une surface fermée est égal au produit par $\frac{1}{\epsilon_0}$ de la somme algébrique des charges intérieures à la surface. Il est indépendant de la position et de la présence de charges extérieures.

$$\Phi = \oiint \overrightarrow{E} \cdot d\overrightarrow{S} = \frac{Q_{int}}{\epsilon_0}$$

Propriétés :

- Si $\Phi = 0$, cela signifie que la somme algébrique des charges intérieures est nulle, mais pas nécessairement qu'il n'y a pas de charges à l'intérieur de la surface.
- En l'absence de charge, le flux électrostatique est conservatif : il est le même à travers toutes les sections d'un même tube de champ.

Chapitre 25

Champ magnétique

25.1 Introduction

Définition :

D est défini par l'action qu'il exerce sur une particule chargée q animée d'un vitesse $\overrightarrow{v}$: $\overrightarrow{F} = q.\overrightarrow{c} \wedge \overrightarrow{B}$.
$[B] = Tesla(T)$, on peut utiliser le Gauss : $1G = 10^{-4}T$.
$\overrightarrow{B}$ est un pseudo vecteur car il est défini par un produit vectoriel, il dépend donc des conventions d'orientation choisies.

Formule de Bio et Savart

$$d\overrightarrow{B} = \frac{\mu_0}{4\pi}.\frac{\overrightarrow{j} \wedge \overrightarrow{u}}{r^2}.d\tau$$

Pour une charge ponctuelle :

$$\overrightarrow{B} = \frac{\mu_0}{4\pi}.q.\frac{\overrightarrow{v} \wedge \overrightarrow{u}^2}{r}$$

Définition : Ampère

L'ampère est l'intensité d'un courant continue qui maintenu dans deux fils distants de un mètre produit entre eux une force de $2.10^{-7}N$ par mètre de longueur.

Propriétés de symétrie du champ

- Un plan de symétrie :
  $\overrightarrow{B}$ est perpendiculaire à ce plan,
  en deux point symétriques par rapport à ce plan, le champ est l'opposé du symétrique.
- Un plan d'antisymétrie :
  $\overrightarrow{B}$ appartient à ce plan.
  en deux points symétriques par rapport à ce plan, le champ est le symétrique.

25.2 Théorème d'Ampère

Enoncé

La circulation du champ magnétique sur une courbe fermée Γ qui entoure une intéensité I_{int} est égale au produit $\mu_0.I_{int}$.

$$\int \overrightarrow{B} \cdot d\,\overrightarrow{l} = \mu_0.I_{int}$$

Propriétés :

- Le champ est à flux conservatif :
- Le flux transporté par le tube de champ est constant,
- Le flux à travers une surface fermée est nul.

Chapitre 26

Dipôle électrostatique et magnétiques

26.1 Définitions

Dipôle électrostatique

On appelle dipôle électrostatique, le système constitué de deux charges opposées $+q$ et $-q$ placées en N et P : $NP = a$ étant petite par rapport aux autres grandeurs.

Moment dipolaire

$$\overrightarrow{p} = q.\overrightarrow{NP} : C.m$$

26.2 Champ et potentiel

Potentiel

$$V(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}.\frac{\overrightarrow{p} \cdot \overrightarrow{u}}{r^2}$$

Champ du dipôle

$$E_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}.\frac{2p\cos(\theta)}{r^3}$$
$$E_\theta = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}.\frac{p\sin(\theta)}{r^3}$$

Positions principales de Gauss

$$\theta = 0[\pi] \qquad \Rightarrow \qquad \overrightarrow{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}.\frac{2.\overrightarrow{p}}{r^3}$$
$$\theta = \frac{\pi}{2}[\pi] \qquad \Rightarrow \qquad \overrightarrow{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}.\frac{2.\overrightarrow{p}}{r^3}$$

Equipotentielles

$$r^2 = \beta\cos(\theta)$$

Lignes de champ

$$r = K(\sin(\theta))^2$$

Action d'un champ uniforme sur un dipôle

$$\overrightarrow{\mathscr{M}}_O(\overrightarrow{F}) = \overrightarrow{p} \wedge \overrightarrow{E_0}$$

Deux positions d'équilibre, $\alpha = 0$ position stable, $\alpha = \pi$ position instable.

26.3 Dipôle magnétique

Définition :

Il s'agit d'un modèle représentant un petit objet magnétique.

Définition : Moment magnétique

Le moment magnétique d'une boucle de courant parcourue par I et défini par son contour Γ orienté est :

$$M = I.\overrightarrow{S}$$

Définition : Dipôle magnétique

Un dipôle magnétique est une distribution de courant permanente de moment magnétique non nul dont les dimensions sont supposées petites.

Champ du dipôle

$$B_r = \frac{\mu_0}{4\pi}.\frac{2M\cos(\theta)}{r^3}$$

$$B_\theta = \frac{\mu_0}{4\pi}.\frac{M\sin(\theta)}{r^3}$$

Positions principales de Gauss

$$\theta = 0[\pi] \qquad \Rightarrow \qquad \overrightarrow{B} = \frac{\mu_0}{4\pi}.\frac{2.\overrightarrow{M}}{r^3}$$

$$\theta = \frac{\pi}{2}[\pi] \qquad \Rightarrow \qquad \overrightarrow{B} = \frac{\mu_0}{4\pi}.\frac{2.\overrightarrow{M}}{r^3}$$

Lignes de champ

$$r = C.\sin^2(\theta)$$

Action d'un champ uniforme sur un dipôle

Le dipôle magnétique est soumis à un couple $\overrightarrow{\mathscr{M}} = \overrightarrow{M} \wedge \overrightarrow{B_{ext}}$ qui tend à l'orienter dans le sens de $\overrightarrow{B}_{ext}$.

Chapitre 27

Conducteurs en équilibre éléctrostatique et condensateurs

27.1 Equilibre éléctrostatique:

Définition : Condensateur

Milieu contenant des porteurs de charges libres de se déplacer sous l'effet d'une force aussi petite soit elle.

Définition : Equilibre éléctrostatique

Situation dans laquelle il n'y a aucun mouvement d'ensemble des porteurs de charges.

Propriétés :

- A l'intérieur du conducteur : $\overrightarrow{E} = \overrightarrow{0}$.
- A l'intérieur du conducteur : $\rho = 0$ donc les seules densités de charges qui apparaissent sont surfaciques.
- A l'intérieur du conducteur : V est uniforme.

Conducteur présentant une cavité

- V ne présente pas d'extrema dans une zone vide de charge
- V uniforme dans la cavité
- $\overrightarrow{E} = \overrightarrow{0}$ à l'intérieur de la cavité
- $\sigma = 0$ en tout point de la surface de la cavité
- le conducteur constitue un écran qui isole l'intérieur des phénomènes électriques à l'extérieur : Cage de Faraday

27.1.1 Equilibre d'un système de conducteurs

Condition d'équilibre ES

à l'équilibre ES, chaque conducteur doit être un volume équipotentiel.

Phénomène d'influence

lié au forces de Coulomb entre les charges électriques, la répartition des charges à la surface d'un conducteur est influencée par la présence des conducteurs voisins des des charges qu'ils portent.

Théorème des éléments correspondants

Les charges portées par des éléments correspondants(surfaces liées au même tube de champ) sont opposées.

27.1.2 Equation de Laplace

En tout point de l'espace entre conducteur : $\Delta V = 0$.
Elle admet une solution unique pour des conditions aux limites données.

Théorème d'unicité

Deux situations différentes caractérisées par des conditions aux limites identiques dans une région de l'espace, admettent le même potentiel électrosatique dans cette région.

Théorème de superposition

L'équation de Laplace est linéaire donc on peut sommer les solutions quand on 'somme' les systèmes.

27.2 Condensateurs

Définition : Condensateur

Deux conducteurs en état d'influence totale.

Définition : Capacité

$$C = \frac{Q_1}{V_1 - V_2}$$

Condensateur plan : $C = \dfrac{S.\epsilon_0}{e}$.
Condensateur cylindrique : $C = \dfrac{2\pi\epsilon_0 h}{\ln \dfrac{R_2}{R_1}}$
Capacité par unité de longueur : $\Gamma = \dfrac{C}{h}$

Condensateurs réels

Les effets de bords font augmenter la densité surfacique de charge donc en les négligeant, on sous-estime C.
Pour en tenir compte, on peut écrire :

$$C = \frac{\epsilon_0.S}{e}.f$$

Valeurs de f pour des plaques circulaires de rayons R :

$\frac{e}{R}$	f
$0,01$	$1,023$
$0,02$	$1,042$
$0,05$	$1,094$
$0,1$	$1,167$
$0,2$	$1,296$

Pour augmenter C :

- On remplace le vide par un diélectrique donc ϵ_0 par $\epsilon_0.\epsilon_r$.
- On augmente S en enroulant les plaques.
- On diminue E

Energie d'un condensateur

$$\mathscr{E} = \frac{1}{2}CU^2 = \frac{1}{2}\frac{Q^2}{C}$$

Définition : Densité volumique d'énergie

$$w_e = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2$$
$$\mathscr{E} = \iiint w_e \cdot d\tau$$

Chapitre 28

Equations de Maxwell dans le vide

28.1 Phénomène d'induction

Loi de Faraday (loi expérimentale):

$$\int \overrightarrow{E} \cdot \overrightarrow{dl} = e = -\left(\frac{d\Phi}{dt}\right)$$

28.2 Equation

Equation de	Expression local	Expression globale
Maxwell-Gauss	$div\,\overrightarrow{E} = \dfrac{\rho}{\epsilon_0}$	$\oiint \overrightarrow{E} \cdot d\,\overrightarrow{S} = \dfrac{Q}{\epsilon_0}$
Maxwell-Faraday	$\overrightarrow{rot}\,\overrightarrow{E} = -\dfrac{\partial\,\overrightarrow{\overrightarrow{B}}}{\partial t}$	$\circ E = -\dfrac{\partial}{\partial t}\left(\oiint \overrightarrow{B} \cdot d\,\overrightarrow{S}\right)$
Maxwell-Flux	$div\,\overrightarrow{B} = \overrightarrow{0}$	$\oiint \overrightarrow{B} \cdot d\,\overrightarrow{S} = 0$
Maxwell-Ampère	$\overrightarrow{rot}\,\overrightarrow{B} = \mu_0\,\overrightarrow{j} + \mu_0\epsilon_0.\dfrac{\partial\,\overrightarrow{E}}{\partial t}$	$\int \overrightarrow{B} \cdot d\,\overrightarrow{l} = \mu_0 \oiint \overrightarrow{j} \cdot d\,\overrightarrow{S} + \mu_0.\epsilon_0.\dfrac{\partial}{\partial t}\left(\oiint \overrightarrow{E} \cdot d\,\overrightarrow{S}\right)$

Loi de Lorentz : $\overrightarrow{F} = q.(\overrightarrow{E} + \overrightarrow{v} \wedge \overrightarrow{B})$.

Relations de transformations galiléennes valables pour : $\dfrac{V_{R/R'}}{c} << 1$.

28.2.1 Equations de passage

$$\overrightarrow{E_2} - \overrightarrow{E_1} = \frac{\sigma}{\epsilon_0}.\overrightarrow{n_{1\to2}}$$

$$\overrightarrow{B_2} - \overrightarrow{B_1} = \mu_0.\overrightarrow{J_S} \wedge \overrightarrow{n_{1\to2}}$$

28.3 Energie éléctromagnétique

Energie cédée aux charge : $p_v = \overrightarrow{j} \cdot \overrightarrow{E}$.

Transport d'énergie EM à travers Σ : $\oiint \overrightarrow{\Pi} \cdot d\,\overrightarrow{S}$ vecteur de Ponting.

Bilan :

$$-\left(\frac{dE_{em}}{dt}\right) = -drtb \iiint w_{em} \cdot d\tau = \iiint p_v \cdot d\tau + \oiint \overrightarrow{\Pi} \cdot d\,\overrightarrow{S}$$

avec :
$w_{em} = \frac{\epsilon_0.E^2}{2} + \frac{B^2}{2.\mu_0}$: énergie EM volumique ($J.m^{-3}$)
$p_v = \overrightarrow{j} \cdot \overrightarrow{E}$: énergie cédée aux charges ($W.m^{-3}$).
$\overrightarrow{\Pi} = \frac{\overrightarrow{E} \wedge \overrightarrow{B}}{\mu_0}$: vecteur de Poynting ($W.m^{-2}$).
Bilan local :

$$-\frac{\partial w_{em}}{\partial t} = p_v + div\,\overrightarrow{\Pi}$$

28.4 Potentiel EM

28.4.1 Existence

$$div\,\overrightarrow{B} = \overrightarrow{0} \Rightarrow \exists\,\overrightarrow{A},\,\overrightarrow{B} = \overrightarrow{rot}\,\overrightarrow{A}$$

$$\overrightarrow{E} = -\overrightarrow{grad}V - \frac{\partial\overrightarrow{A}}{\partial t}$$

28.4.2 Equations

Avec la condition de jauge de Lorentz : $div\,\overrightarrow{A} + \mu_0.\epsilon_0.\frac{\partial V}{\partial t} = 0$

$$\overrightarrow{\Delta}\,\overrightarrow{A} - \mu_0.\epsilon_0.\frac{\partial^2\overrightarrow{A}}{\partial t^2} = -\mu_0.\overrightarrow{j}$$

$$\Delta V - \mu_0.\epsilon_0.\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$$

ARQS :
$\overrightarrow{\Delta}\,\overrightarrow{A} = -\mu_0.\overrightarrow{j}$ d'où $V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}.\iint \frac{\rho}{r_{PM}}$
$\Delta V = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$ d'où $\overrightarrow{A} = \frac{\mu_0}{4\pi}.\iiint \frac{\overrightarrow{j}}{r_{PM}} \cdot d\tau$
Hors de l'ARQS :
$\overrightarrow{\Delta}\,\overrightarrow{A} = -\mu_0.\overrightarrow{j}$ d'où $V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}.\iiint \frac{\rho(P, t - \frac{r_{PM}}{c})}{r_{PM}} \cdot d\tau$
$\Delta V = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$ d'où $\overrightarrow{A} = \frac{\mu_0}{4\pi}.\iiint \frac{\overrightarrow{j}(t - \frac{r_{PM}}{c})}{r_{PM}} \cdot d\tau$

28.5 Conducteurs ohmiques

Loi d'Ohm

$$\overrightarrow{j} = \gamma\,\overrightarrow{E}$$

La loi d'Ohm est vérifiée pour des fréquences $<< 10^{13} HZ$.
Pour des fréquences supérieures : $\underline{\overrightarrow{j}} = \frac{\gamma_0}{1 + j\omega.\tau_c}.\underline{\overrightarrow{E}}$

Pour un métal conducteur : $\rho = 0$ en tout point et en tout instant.

Définition : Temps de relaxation diélectrique

$$\tau_R = \frac{\epsilon_0}{\gamma}$$

Pour un métal : $\approx 10^{-18}s$.

Diffusion du champ dans un conducteur ohmique

$$\overrightarrow{\Delta}\overrightarrow{B} - \mu_0\gamma\frac{\partial\overrightarrow{B}}{\partial t} = \overrightarrow{0}$$
$$\overrightarrow{\Delta}\overrightarrow{E} - \mu_0\gamma\frac{\partial\overrightarrow{E}}{\partial t} = \overrightarrow{0}$$

28.5.1 Effet de peau

Métal plongé dans un champ extérieur $\overrightarrow{B} = B_0.\cos(\omega.t).\overrightarrow{u_x}$
Solution : $\overrightarrow{B} = B_0 \exp(-\frac{z}{\delta}) \cos(\omega t - \frac{z}{\delta})\overrightarrow{u_x}$
Epaisseur caractéristique de pénétration : $\delta = \sqrt{\frac{z}{\mu_0\gamma\omega}}$

28.5.2 Conducteur parfait

A l'intérieur
- $\overrightarrow{B} = \overrightarrow{0}$
- $\overrightarrow{j} = \overrightarrow{0}$
- $\overrightarrow{E} = \overrightarrow{0}$

Chapitre 29

Propagation des ondes EM dans le vide

29.1 Equation de propagation dans le vide sans charge ni courant

29.1.1 Equation de propagation

Equation de d'Alembert pour $\overrightarrow{E}$: $\overrightarrow{\Delta}\overrightarrow{E} - \mu_0.\epsilon_0.\dfrac{\partial^2\overrightarrow{E}}{\partial t^2} = \overrightarrow{0}$

Equation de d'Alembert pour $\overrightarrow{B}$: $\overrightarrow{\Delta}\overrightarrow{B} - \mu_0.\epsilon_0.\dfrac{\partial^2\overrightarrow{B}}{\partial t^2} = \overrightarrow{0}$

$\overrightarrow{A}$ et V vérifient les mêmes équations si $\rho = 0$ et $\overrightarrow{j} = \overrightarrow{0}$

29.1.2 Ondes planes solutions de l'équation de propagation à 3 dimension

Ondes planes pogressive

$$\overrightarrow{E} = \overrightarrow{E}_+(x - ct) = \overrightarrow{E}\left(t - \frac{\overrightarrow{u_x} \cdot \overrightarrow{r}}{c}\right)$$

Structure de l'OPP électromagnétique

$\overrightarrow{E}$ et $\overrightarrow{B}$ sont transverses dans le vide.

En l'absence de charge : $||\overrightarrow{B}|| = \dfrac{||\overrightarrow{E}||}{c}$

OPPM

Onde plane progressive monochromatique, de pulsation ω : les composantes des charges $\overrightarrow{E}$ et $\overrightarrow{B}$ sont des fonctions harmoniques de pulsation ω.

$$\overrightarrow{E}\begin{pmatrix} E_{0x} = E_{0x}.\cos\left(\omega.t - \overrightarrow{k}\cdot\overrightarrow{r} + \varphi_{0x}\right) \\ E_{0y} = E_{0y}.\cos\left(\omega.t - \overrightarrow{k}\cdot\overrightarrow{r} + \varphi_{0y}\right) \\ E_{0z} = E_{0z}.\cos\left(\omega.t - \overrightarrow{k}\cdot\overrightarrow{r} + \varphi_{0z}\right) \end{pmatrix}$$

– $\overrightarrow{k} = \dfrac{\omega}{c}.\overrightarrow{u}$: vecteur d'onde dirigé selon la direction de propagation.

- $T = \dfrac{2\pi}{\omega}$: périodicité temporelle.
- $\lambda = \dfrac{2\pi}{||\overrightarrow{k}||} = 2\pi\dfrac{c}{\omega} = c.T$

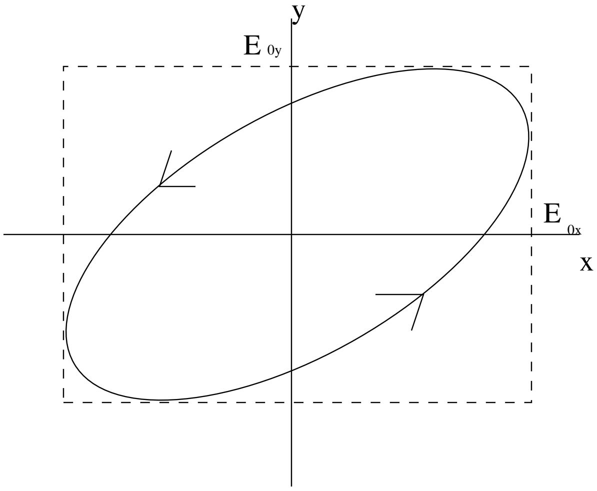
Les OPPM sont doublement idéales :
- extension spatiale infinie
- extension temporelle infinie

29.2 Polarisation

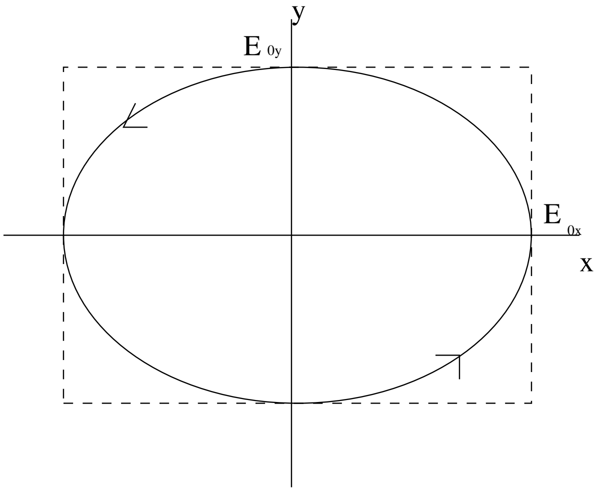
$$\overrightarrow{E}\begin{pmatrix} E_{0x}.\cos(\omega.t - k.z) \\ E_{0y}.\cos(\omega.t - k.z - \varphi) \\ 0 \end{pmatrix}$$

φ est le retard de phase de E_{0y} sur E_{0x}.

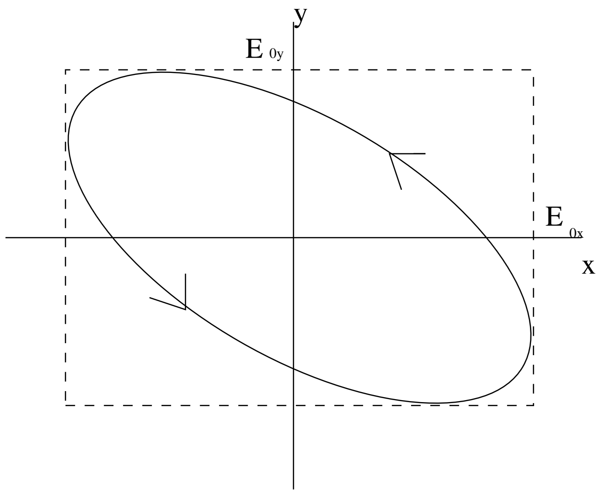
- $\varphi = 0$ ou $\varphi = \pi$: $\overrightarrow{E}$ est toujours situé sur la même direction perpendiculaire à $\overrightarrow{u}_z$.
  La polarisation est rectiligne selon la direction définie par $\overrightarrow{v}\,\big(\cos(\varphi)\big)\,\sin(\varphi)$.
  Dans ce cas on définit le plan de polarisation formé par la direction de $\overrightarrow{E}$ est la direction de propagation.
- $0 < \varphi < \dfrac{\pi}{2}$: Polarisation elliptique gauche.



$\varphi = \dfrac{\pi}{2}$: Les deux composantes sont en quadrature, si $E_{0x} = E_{0y}$ on obtient un cercle.



$$\frac{\pi}{2} < \varphi < \pi : \text{Pollarisation elliptique droite.}$$



Pour $\varphi > \pi$, on reprend les mêmes figures dans l'ordre inverse et en changeant le sens de parcourt.

Définition : Onde polarisée

Onde cohérente dont le déphasage entre les deux composantes de $\overrightarrow{E}$ est fixé.

Aspect énergétique

$$w_{em} = \frac{1}{2}.\epsilon_0.E^2 + \frac{1}{2}.\frac{B^2}{\mu_0}$$

Pour une OPP :

$$w_{em} = \epsilon_0.E^2 = \frac{B^2}{\mu_0}$$

Contribution électrique = contribution magnétique.

Flux surfacique d'énergie :

$$\overrightarrow{\Pi} = c.w_{em}.\overrightarrow{u}$$

Définition : Vitesse de propagation de l'énergie

$$v_e = \frac{\overrightarrow{\Pi}}{w_{em}}$$

Pour une OPP :

$$v_e = c = v_\varphi$$

Loi de Malus

$$I' = I.\cos^2(\alpha)$$

Définition : Courants de surface

Courants induits par $\overrightarrow{B}$, on les détermine grâce à la relation de passage de $\overrightarrow{B}$ à travers une surface.

29.3 Réflexion d'une onde EM sur un plan parfaitement conducteur

Définition : Onde stationnaire

Champ de la forme $f(\overrightarrow{r}).g(t)$ en notation réelle.

Définition : Noeud de vibration

Points tels que $\overrightarrow{E} = \overrightarrow{0}$ à tout instant.
En particulier, le plan conducteur sur lequel s'effectue la réflexion est noeud de vibration pour $\overrightarrow{E}$

Définition : Ventre de vibration

$||\overrightarrow{E}||$ maximale à tout instant.

Cas de deux plans parallèles

$$\omega_m = m.\frac{\pi.c}{L} \qquad ; m \in \mathbb{N}^*$$

$\omega_1 = \dfrac{\pi.c}{L}$ correspond au mode fondamental de la cavité.

Définition : Vitesse de groupe

Vitesse de propagation d'un signal de largeur spectrale faible devant sa pulsation moyenne.

$$v_d = \frac{\partial \omega}{\partial k}$$

Définition : Milieu dispersif

Milieu dans lequel v_φ dépend de ω.

Chapitre 30

Forces de Laplace

30.1 Forces de Laplace

$$d\overrightarrow{F}_{\mathscr{L}} = \overrightarrow{j}.d\tau \wedge \overrightarrow{B}$$

Pour un circuit filiforme : $d\overrightarrow{F}_{\mathscr{L}} = d\overrightarrow{l} \wedge \overrightarrow{B}$.

Circuit plongé dans un champ $\overrightarrow{B_0}$ uniforme

$$\begin{cases} \overrightarrow{F}_{\mathscr{L}} = \overrightarrow{0} \\ \overrightarrow{\Gamma}_{\mathscr{L}} = \overrightarrow{M} \wedge \overrightarrow{B_0} \end{cases}$$

où $\overrightarrow{mm} = i.\overrightarrow{S}$ st le moment magnétique du circuit.

30.2 Travail des forces de Laplace

Définition : Flux coupé

Flux de $\overrightarrow{B}(t)$ à travers la surface balayée par le circuit au court de son déplacement.

Travail

$$\delta W_{\mathscr{L}} = i(t).\delta\varphi_c$$

Dans le cas où $\overrightarrow{B}$ est permanent :

$$\delta\varphi_C = d\Phi$$

où Φ est le flux de $\overrightarrow{B}$ à travers le circuit.

Si i est permanant : $\delta W = d(i.\Phi)$ donc on peut associer une énergie potentielle aux actions de Laplace : $E_p = -i\Phi$.

Theorème de Maxwell

Lorsq'un circuit est plongé dans un champ $\overrightarrow{B}$, il tend à évoluer dans le sens de l'augmentation du flux le traversant.

Circuit parcouru par $it(t)$ dans un champ magnétique $\overrightarrow{B}(M,t)$

- Si $\overrightarrow{B}$ est uniforme : $\begin{cases} \overrightarrow{R}_{\mathscr{L}} = \overrightarrow{0} \\ \overrightarrow{\Gamma}(t) = \overrightarrow{M} \wedge \overrightarrow{B}(t) \end{cases}$.
- Si $\overrightarrow{B}$ est pratiquement uniforme à l'échelle du circuit et si A est un point situé au voisinage du circuit :

$$\begin{cases} \overrightarrow{\Gamma(t)} = \overrightarrow{M} \wedge \overrightarrow{B}(t) \\ \overrightarrow{R} = \left(\overrightarrow{mm}.\overrightarrow{grad}\right) \cdot \overrightarrow{B} \end{cases}$$

- $\delta W = \mathscr{P}_{\mathscr{L}}.dt = \left[\overrightarrow{R}_{\mathscr{L}}.\overrightarrow{V}_{A\in circuit/\mathscr{R}} + \overrightarrow{\Gamma}.\Omega_{circuit/\mathscr{R}}\right].dt$

Chapitre 31

Induction

Phénomènes se manifstant lorsqu'un conducteur :

- est fixe dans un champ magnétique variable : induction de Neumann.
- se déplace dans un champ permanant : induction de Lorenz.
- se déplace dans un champ variable.

Ils se manifestens par l'apparition :

- dans un circuit ne contenant pas de générateurs par une fém induite e qui est à l'origine de courants induits à l'intérieur du circuit.
- dans un circuit filiforme en présence de générateurs, d'un générateur supplémentaire dont la fém va s'ajouter aux fém des autres générateurs.
- dans un conducteur massif, de courants induits : courants de Foucault.

Loi de Lenz

Les effets magnétiques, électrocinétiques et mécaniques de l'induction tendent à s'opposer aux causes qui leur ont donné naissance.

31.1 Fém d'induction

Cas de Neumann : circuit fixe dans $\overrightarrow{B}(t)$

$$d\mathscr{P} = \overrightarrow{j} \cdot \overrightarrow{E}.d\tau = I.d\overrightarrow{l} \cdot \overrightarrow{E}$$
$$e = -dt\Phi$$

ou

$$\overrightarrow{E} = -\overrightarrow{grad}V - \frac{\partial \overrightarrow{A}}{\partial t}$$
$$e = \int \overrightarrow{E_m} \cdot d\overrightarrow{l}$$

avec $\overrightarrow{E_m} = -\dfrac{\partial \overrightarrow{A}}{\partial t}$ le champ électromoteur de Neumann.

Cas de Lorentz : circuit mobile dans $\overrightarrow{B}_0$

$$e = \oint \left[\overrightarrow{v}(M) \wedge \overrightarrow{B}(M)\right].d\overrightarrow{l}$$

où $\overrightarrow{v}(M)$ est la vitesse du point M du circuit, $\overrightarrow{B}(M)$ le champ $\overrightarrow{B}$ au point M.

$$\mathscr{P}_{\mathscr{L}} + \mathscr{P}_{(e)}$$

Cas de Lorentz : transduction électromagnétique, on peut convertir de la puissance mécanique en puissance électrique.

Dans le cas où la constitution du circuit est fixée, on peut utiliser :$e = -\left(\frac{d\Phi}{dt}\right)$: Loi de Faraday.

31.2 Inductance

Définition :

Une intensité I dans un circuit entraîne l'apparition d'un champ magnétique propre $\overrightarrow{B}_p$.

$$L = \frac{\Phi_p}{I} \qquad ; \qquad \Phi_p = \iint \overrightarrow{B_p} \cdot \overrightarrow{dS}$$

Propriétés :

- L ne dépend que de la géométrie du circuit.
- $[L] = Henry$
- $L \geq 0$

Aspect énergétique

$$E = \frac{1}{2}.L.I^2$$

Cas de deux circuits fixes

$$\begin{cases} \Phi_1 = L_1.i_1 + M_{12}.i_2 \\ \Phi_2 = L_2.i_2 + M_{12}.i_1 \end{cases}$$

Aspect énergétique

$$E = \frac{1}{2}.L_1.i_1^2 + \frac{1}{2}.L_2.i_2^2 + M_{12}.i_1.i_2$$

or $E \geq 0 \Rightarrow L_1 \geq 0$ et $L_2 \geq 0$ et $|M| \leq \sqrt{L_1.L_2}$

On définit donc le coefficient de couplage k tel que $M = k.\sqrt{L_1.L_2}$.

Chapitre 32

Ondes lumineuses

Définition : Onde

Propagation dans l'espace et au cours du temps d'un perturbation à vitesse finie. Au cours de cette propagation, il y a transport d'énergie mais pas de matière.

Définition : OPPM à une dimension

$$s(x,t) = A_0.\cos\left(\omega\left(t - \frac{x}{c}\right) + \varphi\right)$$
$$s(x,t) = A_0.\cos(\omega.t - k.x + \varphi)$$

où:

- ω est la pulsation temporelle,
- $k = \dfrac{\omega}{c}$ est la pulsation spatiale,
- π est la phase à l'origine,
- A_0 est l'amplitude de l'onde.

Modes propres

On considère une corde fixé à deux points d'attache séparés d'une distante L.
Les modes propres de la corde sont les valeurs possibles de λ: soit $\lambda_m = \dfrac{2L}{m}$.

OPPM

$$s(\overrightarrow{r},t) = A_0.\cos\left(\omega\left(t - \frac{\overrightarrow{u}\cdot\overrightarrow{r}}{c}\right) + \varphi\right)$$
$$s(x,t) = A_0.\cos(\omega.t - \overrightarrow{k}\cdot\overrightarrow{r} + \varphi)$$

$\overrightarrow{k} = \dfrac{2\pi}{\lambda}$ représente le retard de phase du à la propagation entre O et M.
On peut lui associer un temps correspondant : $\tau_{A\rightarrow B} = \dfrac{\overrightarrow{k}\cdot\overrightarrow{AB}}{\omega}$.

Approximation d'une onde par une onde plane

$$s(M,t) = A(\overrightarrow{r}).\cos(\omega.t.\Psi(\overrightarrow{r}))$$

Si les variations de A sont lentes devant les variations de Ψ les surfaces d'onde sont équivalentes aux surfaces équiphase, donc au voisinage de M_0 :

$$s(M,t) = A(M_0).\cos(\omega.t - \overrightarrow{k} \cdot \overrightarrow{M_0M} - \varphi_0$$

où $\overrightarrow{k} = \overrightarrow{grad}\Psi(M_0)$

Propriétés :

- Une onde harmonique non plane peut-être localement représentée par une OPP.
- La propagation se fait selon les directions normales aux surfaces d'onde.

Interférences

Lorsque deux ondes harmoniques de même pulsation se superposent, on obtient en tout point de l'espace une vibration d'amplitude constante, mais dépendant de la position du point, même si les amplitudes des deux ondes sont uniformes.

32.1 Ondes EM

Définition : Onde quasi-monochromatique

Onde formée d'une superposition d'ondes monochromatiques de pulsations comprises dans une bande de pulsation $\Delta\omega$ telle que $\Delta\omega.\tau_c \approx 2\pi$.

Définition : Longueur de cohérence

$$L_c = c.\tau_c$$

Type	τ_c	L_c	Δf
Lampe à décharge	$10^{-11}s$	$10mm$	$10^{11}Hz$
Lampes étalons	$10^{-9}s$	$10cm$	$10^{9}Hz$
Laser	10^{-8} à 10^{-6}	$\approx km$	10^{8} à $10^{6}Hz$

Détection des ondes lumineuses

Grandeur détectée : valeur moyenne du carré de $\overrightarrow{E}(t,M)$.
Durées moyennes :

- oeil : $10^{-1}s$
- cellules photoélectriques : $10^{-6}s$
- photomultiplicateurs : $10^{-10}s$

Définition : Intensité lumineuse

$$I(M) = < \overrightarrow{E}^2(t,m) >$$

Pour une onde monochromatique : $I = \dfrac{1}{2}\left(\underline{\overrightarrow{E}} \cdot \underline{\overrightarrow{E}^*}\right)$

Theorème de Malus

Pour une onde monochromatique :

- Les rayons lumineux sont les lignes de propagation de l'énergie transportée par l'onde lumineuse.
- La propagation de l'énergie d'une onde se fait normalement aux surfaces d'onde qui correspondent aux surfaces équiphases pour une onde monochromatique.
- Les rayons lumineux sont orthogonaux en tout point aux surfaces équiphases.

Définition : Distance optique

Distance qui serait parcourue par l'onde dans le vide pendant la durée de propagation entre deux points d'un milieu.

$$\tau_{M_1 \to M_2} = \frac{\varphi_{M_1 \to M_2}}{\omega} = \frac{2\pi}{\omega.\lambda}.L_{M_1 M_2}$$

Chapitre 33

Interférences

33.1 Généralités

Définition : Différence de marche

$$\delta = L_{SAM} - L_{SBM}$$

Définition : Ordre d'interférence

$$p = \frac{\varphi_{SAM} - \varphi_{SBM}}{2\pi} = \frac{\delta}{\lambda_0}$$

Définition : Interfrange

Périodicité spatiale des franges d'interférence.
Pour l'expérience d'Young avec deux trous séparés d'un distance a à une distance D de l'écran : $i = \dfrac{\lambda_0.D}{a}$

Définition : Contraste

$$c = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}$$

Dans le cas des trous d'Young : $c = 1$.

Critères de cohérence

Pour observer des interférences entre des ondes lumineuses, il faut que :

– les deux ondes soient émises par une seule et même source,
– les deux ondes aient la même fréquence (ondes isochrones),
– la différence de marche entre les deux ondes qui interfèrent au point doit être inférieure à la longueur de cohérence de l'onde lumineuse.

Dans ce cas les ondes qui interfèrent sont cohérentes.

Règle d'addition des amplitudes et des intensités

- Si les deux ondes sont cohérentes : ion ajoute les amplitudes complexes puis on calcul l'intensité résultante (interférences).
- Si les deux ondes sont non cohérentes : l'intensité totale est la somme des intensités de chaque onde (pas d'interférences).

33.2 Variations sur les expériences des trous d'Young

Fente

Si on remplace la source ponctuelle par une fente fine perpendiculaire aux trous, chaque source indépendante constituant cette fente fine donne sa propre figure d'interférence, mais toutes les figures d'interférence sont exactement superposées.
Le contraste reste maximal, l'intensité totale est renforcée.

Source étendue

Tous les points de la source se comportent de manière indépendante, on peut sommer les intensités correspondantes.

33.3 Interféromètre de Michelson

Michelson en lames à faces parallèles

Les franges sont circulaires.
Si on remplace la source ponctuelle par une source étendue :

- En général, on ne peut pas observer les franges d'interférence : problème de cohérence.
- Observation des interférences à l'infini = observation d'interférences entre rayons parallèles entre eux.
  Deux rayons qui interfèrent à l'infini correspondent à un rayon unique issu de la source.

$$|\delta| = 2.e.\cos(i)$$

$$I = 2.I_0\left(1+\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_0}.2.e.\cos(i)\right)\right)$$

- Effet d'une translation de M_2 :
  - variation du rayon des anneaux,
  - variation de la taille moyenne des anneaux,
  - variation du contrase.
- Calcul du rayon des anneaux :
  - $i << 1 \Rightarrow r = f'.i$.
  - $p = \frac{2e}{\lambda_0}.\cos(i)$: l'ordre 'interférence décroit quand r croît.

Michelson untilié en coin d'air

On l'utilise avec un source étendue : la source est placée à l'infini et éclaire les miroirs sous incidence quasi normale, on observe des interférences localisées à la surface des miroirs, les rayons qui interfèrent en un point étant issus d'un même rayon initial.

- $\delta = 2.\alpha.x$

- Les franges d'interférence sont parallèles à l'arrête commune entre les deux miroirs.
- Interfrange sur les miirroirs : $i = frac\lambda_0 2\alpha$

Passage des franges d'égale inclinaison au franges d'égale épaisseur

1. Passer par le contact optique : faire rentre les anneaux vers le centre jusqu'à avoir un éclairement pratiquement uniforme.
2. Modification de l'inclinaison de M_2, changement de la lentille de projection.

Michelson éclairé en lumière blanche

$$p(M) = \frac{\delta}{\lambda_0}$$

- Brouillafe très rapide des interférences.
- En pratique : seules quelques franges sont visibles au voisinage des points tels que $\delta(M) = 0$.

33.4 Autres systèmes inteférentiels

Miroirs de Fresnel

Deux miroirs plans possèdant une arrête commune, faisant un angle très faible l'un par rapport à l'autre.

Dillentilles de Billet

Situation semblable aux trous d'Young. Une source ponctuelle, deux demis-lentilles légèrement écartées de l'axe.

33.5 Interférences à ondes multiples : Réseaux

Définition : Réseau

Ecran opaque percé de N ouvertures alignées, distantes de a(pas du réseau) se comportant comme N sources mutuellement cohérentes.

Chapitre 34

Diffraction

34.1 Principe d'Huygens-Fresnel

Contribution d'Huygens (1678)

La lumière se propage de proche en proche.
Chaque point d'une surface d'onde se comporte comme une source secondaire qui émet des ondelettes(sphériques si le milieu est homogène).
L'enveloppe de ces ondelettes forme une nouvelle surface d'onde.

Contribution de Fresnel(1818)

Les ondelettes émises par les sources secondaires sont mutuellement cohérentes, elles interfèrent pour former la vibration lumineuses résultante.
L'amplitude de l'ondelette émise par une source secondaire de surface dS centré sur un point P est proportionnelle :

- à dS
- à l'amplitude incidente en P.

La diffraction est l'analogue d'un phénomène d'interférences à ondes multiples.

Limitations :

- ne tient pas compte de la nature vectorielle de la lumière.
- ne rend pas compte de l'absence de diffraction vers l'arrière.
- valable si la taille de l'ouverture est $> \lambda_0$.

Formulation mathématique pour une pupille plane

$$d\underline{s}_p(M,t) = K.s_0(P).\exp\big(j.(\omega.t - \pi(p))\big).dS.\frac{\exp(-j\varphi_{P\to M})}{PM}$$

$$\underline{s}(M,t) = \iint_\Sigma K.s_0(P).\exp\big(j(\omega.t - \varphi(P))\big).\frac{\exp(-j\varphi_{P\to M})}{PM}.dS$$

34.2 Diffraction à l'infini par une ouverture plane

Diffraction de FraunHofer.

Calcul de l'amplitude et de l'intensité diffractées

$$\underline{s}(P,t) = s_0.\exp j.\left[\omega.t - \frac{2\pi}{\lambda_0}.L_{S\to O} - \overrightarrow{k_i}\cdot\overrightarrow{OP}\right]$$

Chapitre 35

Thermodynamique

35.1 Généralités

Définition : Système fermé

Un système est dit fermé s'il ne peut pas échanger de matière avec l'extérieur.

Définition : Système ouvert

Il peut échanger matière et énergie avec l'extérieur.

Définition : Système isolé

Il n'échange ni matière, ni énergie avec le système extérieur.

Définition : Variables intensives

- Exemples : pression, température . . .
- Elles sont indépendantes de la quantité de matière du système.
- Elles sont définies en un point du système.

Définition : Variables extensives

- Exemple : V
- Elles sont liées à la quantité de matière.
- Elle sont définies pour le système globale.
- Elle sont additives si on réunit deux systèmes.

Définition : Equilibre thermodynamique

Un système est en équilibre si ses variables d'état sont connues, identiques en tout point du système et constantes au cours du temps.
Equation d'état : elle relie les variables d'état.

35.2 Transformation d'un système

Définition :

Un transformation est réversible si le système passe par une succession d'équilibres infiniment voisins. On peut effectuer la transformation inverse en reppassant par les mêmes états d'équilibre.

Une transformation est irréversible si on ne peut pas la représenter. On ne peut pas effectuer la transformation inverse.

35.3 Température et notion d'échelle thermométrique

Notion de température

Principe zéro : deux corps mis en contact tendent vers un état d'équilibre thermique, ils sont alors caractérisés par une même température.

Définition : Echelle thermométrique

On met en relation une grandeur physique x avec la température θ : $\theta(x) =$ échelle thermométrique.
Principe :
On choisit deux points fixes et on leur attribue arbitrairement une température dans l'echelle constituée.
Puis on sépare l'intervalle considéré en parties égales.

35.4 Echelle légale

On s'appuie sur les propriétés des gaz parfaits.
Référence : point triple de l'eau $= 273,16K$.
On trouve alors une température de $273,15K$ pour la fusion de la glace.

Chapitre 36

Propriétés thermoélastiques des gaz

36.1 Introduction

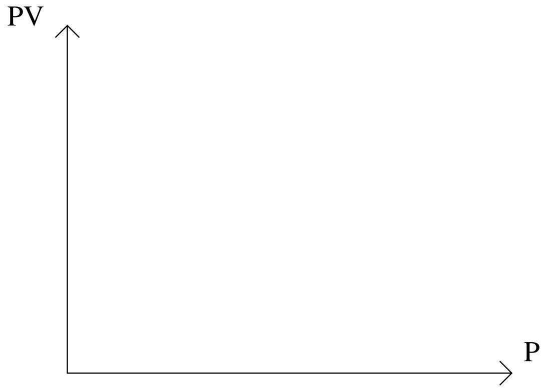
Transformations

isotherme : température constante
isobare : pression constante
isochore : volume constant

Représentations

Diagramme de Clapeyron

Diagramme d'Amagat



36.2 Compressibilité d'un gaz

Définition :

Cela consiste à étudier l'évolution de P en fonction de V pour T constante.

Définition : Coefficient de compressibilité isotherme

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

χ_T est de l'ordre de $10^{-10} Pascal^{-1}$ et est toujours positif.

Loi de Boyle-Mariotte

A une température donnée constante, le produit PV pour une masse déterminée de gaz est constant. Cette loi n'est valable que pour des pressions evanescentes.

Définition : Gaz parfait

Pour un nombre de moles donnée, le produit PV à une température est constant pour tout P.
Le gaz parfait est la limite vers laquelle tend tout gaz réel.

36.3 Dilatation d'un gaz à pression constante

Définition :

Cela consiste à étudier l'évolution de V en fonction de T pour P constante.

Définition : Coefficient de dilatation à P constante

$$\alpha = \frac{1}{V} . \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$[\alpha] = K^{-1}$$

Loi de Gay-Lussac

$$\alpha = \frac{1}{273,15}$$

Cette loi n'est valable que pour des pressions evanescentes.

Définition : Gaz parfait

Le gaz parfait obéit à toute pression et à toute température à la loi de Gay-Lussac.
Son volume est donc proportionnel à la température.

36.4 Augmentation de pression à volume constant

Définition :

Cela consiste à étudier l'évolution de P en fonction de T pour V constant.

Définition : Coeffient d'augmentation de pression à volume constant

$$\beta = \frac{1}{P} . \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Loi de Charles

$$\beta = \frac{1}{273,15}$$

Cette loi n'est valable que pour des pressions evanescentes.

Définition : Gaz parfait

Le gaz parfait obéit à la loi de Charles pour tout couple (P, T).
Sa pression est donc proportionnelle à la température.

36.5 Relations entre les coefficients thermoélastiques

$$\alpha = P.\beta.\chi$$

36.6 Equation d'état des gaz parfaits

Définition :

Le gaz parfait est un gaz idéal qui suit deux des trois lois de Boyle-Mariotte, Gay-Lussac et Charles.

Loi d'Avogadro

Des volumes égaux de gaz renferment le même nombre de moles.

Coefficients thermoélastiques pour un gaz parfait

- $\alpha = \dfrac{1}{T}$
- $\beta = \dfrac{1}{T}$
- $\chi = \dfrac{1}{P}$

36.7 Equation d'état des gaz réels

Equation de Van der Waals

$$\left(P + \frac{n^2}{V^2}.a\right)(V - n.b) = n.R.T$$

$\dfrac{a}{V^2}$ = pression interne.
b permet de tenir compte de la taille réelle des molécules.

Chapitre 37

Etude énergétique d'un gaz pafait

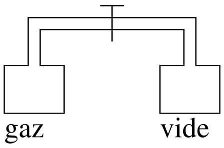
37.1 Energie interne d'un GP

Première loi de Joule

Un gaz suit la première loi de Joule lorsque son énergie interne ne dépend que de T.
Par définition, un gaz parfait suit cette loi.

Détente de Joule-Gay-Lussac

C'est une détente irréversible dans le vide imaginée par Joule puis reprise par Gay-Lussac.



- On suppose les parois calorifugées.
- On surveille la température des récipients.
- On ouvre le robinet et on laisse le gaz occuper la totalité des deux récipients.

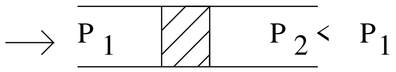
Si le gaz obéit à la premirère loi de Joule, la température reste constante.
Dans le cas des gazs réels, on observe un léger refroidissement.

37.2 Enthalpie d'un GP

Seconde loi de Joule

Un gaz suit la seconde loi de Joule si son enthalpie ne dépend que de la température.
Par définition, un gaz parfait suit cette loi.

Détente de Joule-Thomson



Un gaz à pression P_1 s'écoule dans une canalisation horizontale dans laquelle on place une paroi poreuse. Quand le gaz traverse cette paroi, sa pression diminue par effet de viscosité.
Un régime stationnaire s'établit, et les pressions restents constantes et uniformes de part et d'autre de la paroi poreuse.
Si le gaz obéit à la seconde loi de Joule, H ne dépend que de T et $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right) = 0$.

Chapitre 38

Eléments de statique des fluides

38.1 Pression dans un fluide au repos

$$d\overrightarrow{f} = -P.dS$$
$$P = \frac{df}{ds} : N.m^{-2} = Pa$$

38.2 Equation générale de l'équilibre

$$\overrightarrow{f} = \overrightarrow{grad}P$$

38.3 Loi fondamentale de l'hydrostatique

$$p_B - p_A = -\rho g(z_B - z_A)$$

38.4 Action d'un fluide sur une paroi

$$d\overrightarrow{f} = \rho g h dS\overrightarrow{n}$$

38.5 Principe d'Archimède

Tout corps plongé dans un fluide subit de la part de celui-ci une force verticale dirigée vers le haut dont le module est le poids du fluide déplacé par le solide.

38.6 Facteur de Boltzmann

Atmosphere isotherme

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{Mg}{RT}z\right)$$

Facteur de Boltzmann

Facteur de Boltzmann : $\exp -\frac{Mg}{RT}$.
Le facteur de Boltzmann caractérise pour un système microscopique ou non la probabilité d'occupation du niveau d'énergie E dans une situation d'équilibre thermique à la température T, avec $\exp -\frac{E}{kT}$.

Atmosphère à gradient de température

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{Mg}{RT_0\lambda} \ln(1 - \lambda z)$$

Chapitre 39

Premier principe

39.1 Principe d'équivalence

Lorsqu'un système matériel parcours un cycle de transformations aucours duquel il y a échange de travail et échange de chaleur avec le milieu extérieur (sans échange d'autres formes d'énergie), il existe un rapport constant entre les signes et les grandeurs des quantités de travail et de chaleur échangées. Ce rapport a une aleur universelle, quel que soit la structure physique et la composition chimique du système qui assure cet échange et quelque soit le sens de l'échange.

Principe de l'état initial et de l'état final

Lorsqu'il existe plusieurs modes de transformation pour faire passer un système d'un état d'équilibre A à un état d'équilibre distinct B. La somme $W + Q$ est indépendante du mode de transformation et ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

39.2 Premier principe - énergie interne

Définition : Energie totale

$$\Delta\mathscr{E}_m = W + Q$$

$\mathscr{E}_m$ est une fonction d'état, c'est une grandeur extensive.
La variation de $\mathscr{E}_m$ ne dépend pas du chemin suivi.

Définition : Energie interne

$$U = \mathscr{E}_{c,t} + \mathscr{E}_{p,int}$$

où $\mathscr{E}_{c,t}$ est l'énergie d'agitation thermique.

$$\mathscr{E}_m = U + \mathscr{E}_{c,m} + \mathscr{E}_{p,ext}$$

Premier pricipe

- Pour tout système, on peut définir U : l'énergie interne.
- U est une fonction d'état, à l'équilibre U est parfaitement déterminée par les varaibles d'état.
- Premier principe = principe de conservation de l'énergie.
  - Si le système est isolé : $\mathscr{E}_m = constante$.

- Si le système est fermé : l'énergie peut s'échanger sous forme de chaleur ou sous forme de travail des forces extérieures.

D'où

$$\Delta\big(U + \mathscr{E}_{c,m} + \mathscr{E}_{p,ext}\big) = W + Q$$

39.3 Travail des forces de pression

Cas d'une transformation réversible

$$\delta W = -PdV$$

Le travail reçu par un système au cours d'un cycle est égal en valeur absolue à l'aire dy cycle dans le diagramme de Clapeyron. Il est positif si le cycle est décrit dans le sens trigo.

Transformation irréversible

$$\delta W = -P_{ext}dV$$

39.4 Fonction enthalpie

Définition : Enthalpie

$$H = U + PV$$

- H est une fonction d'état.
- H est définie à une constante additive près.
- H est extensive.

Définition : Coefficients calorimétriques

$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ en $J.K^{-1}$.

Pour un corps pur monophasé : $dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$.
Pour une transformation isochore : $dU = C_V dT$.
Pour un gaz parfait : $dU = C_V.dT$.

$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ $J.K^{-1}$.

Pour un corps pur monophasé : $dH = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$.
Pour une transformation isobare :$dH = C_P dT$

Remaarque : pour les liquides et les solides : $C_P \approx C_V = C$.

Relation de Mayer pour un gaz parfait

$$C_p = C_V + nR$$

En posant $\gamma = \dfrac{C_P}{C_V}$:

$$C_V = \frac{n.R}{\gamma - 1} \qquad ; \qquad C_P = \frac{\gamma}{\gamma - 1}.nR$$

Transformation adiabatique

$$PV^\gamma = constante$$

Chapitre 40

Second principe de la thermodynamique

40.1 Second principe de la thermodynamique

Enoncé de Clausius

Le passage de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud n'a jamais lieu spontanément ou n'a jamis lieu sans compensation.

Enoncé de Lord Kelvin

A l'aide d'un ystème qui décrit un cycle et qui n'est en contact qu'avec une seule source de chaleurn il est impossible de receuillir du travail.

Définition : Fonction entropie

- S est une grandeur extensive.
- L'entropie d'un système isolé évoluant de façon irréversible, croît jusqu'à atteindre une valeur maximum qui correspond à l'état d'équilibre atteint par le système.
- $[S] = J.K^{-1}$

Si la transformation est réversible, S reste constante.

Propriétés :

- S est une grandeur non conservative.
- S est une fonction d'état, sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final.
- Principe de l'entropie maximale : l'état d'équilibre d'un système isolé est atteint lorsque S ne peut plus augmenter.

40.2 Relations entre l'entropie et les variables d'état

Définition : Température

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$$

Définition : Pression

$$P = T.\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)$$

Identités thermodynamiques

$$dU = TdS - PdV + Xdx$$
$$dH = TdS + VdP + Xdx$$

Gaz parfaits

$$dS = n.C_{V,m}.\frac{dT}{T} + n.R\frac{dV}{V}$$
$$dS = \gamma.n.R.\frac{dV}{V} + n.R\frac{dP}{P}$$

Détermination de γ

$$\gamma = \frac{\frac{\partial P}{\partial V}_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

Entropie d'une phase condensée

$$dS = \frac{dU}{T} = C.\frac{dT}{T}$$

Diagramme entropique

$$|Q| = \text{ aire du cycle}$$

40.3 Bilan énergétique

Définition : Thermostat

C'est un système fermé n'échangeant aucun travail avec le système thermodynamique étudié et capacle d'échanger de la chaleur sans que sa température varie.
Si on appelle δQ la quantité de chaleur "reçue" par le système : $dS_{th} = -\dfrac{\delta Q}{T}$.

Inégalité de Clausius

Soit un système Σ en contact avec un thermostat :

$$dS_\Sigma \geq \frac{\delta Q}{T_0}$$

Si la transformation est réversible, on a l'égalité.

Chapitre 41

Systèmes en régime stationnaire

41.1 Définitions

dG : grandeur extensive pour $d\tau$, qui contient une masse dm de fluide.
$g = \dfrac{dG}{dm}$: grandeur intensive associée au point M.

Débit massique : flux de masse traversant la section droite de la canalisation.

$$D_m = \mu.S.v$$

Débit d'une grandeur G à travers une section de la canalisation : $D_g = \dfrac{dG}{dt} = g.\dfrac{dm}{dt} = g.D_m$

41.2 Exemples :

entropie massique	$s = \dfrac{dS}{dm}$
volume massique	$v = \dfrac{d\tau}{dm} = \dfrac{1}{\mu}$
enthalpie massique	$h = \dfrac{dH}{dm}$
énergie cinétique massique	$e_c = \dfrac{v^2}{2}$
énergie potentielle massique	$e_p = g.dz$

41.3 Régimes stationnaires

$$D_{m,e} = Dm, s$$

41.3.1 Premier principe

$$dU + dE_c = \delta W_{\text{reçu}} + \delta Q_{\text{reçu}}$$

$$D_m.[h + \frac{v^2}{2} + g.z]_e^s = P_u + P_{th}$$

$$[h + \frac{v^2}{2} + g.z]_e^s = w_u + q_u$$

avec $q_u = \frac{P_t h}{D_m}$ et $w_u = \frac{P_u}{D_m}$

41.3.2 Second principe

$$dS = D_m.dt.(s_s - s_e)$$

Transformation adiabatique : $P_t h = q = 0$

$$dS = \delta S_{irr} = D_m.(s_s - s_e).dt \ = 0$$

$\dot{S_{irr}} = D_m.(s_s - s_e)$: création d'entropie par unité de temps.
$s_{irr} = s_s - s_e$: création d'entropie par unité de temps.
Pour une transformation en contact avec une source de chaleur à T_s :

$$dS = \frac{\delta q}{T_s} + \delta S_{irr}$$

$$\dot{S_{irr}} = D_m.(s_s - s_e) - \frac{P_t h}{T_s} \ = 0$$

$$s_{irr} = s_s - s_e - \frac{q}{T_s}$$

Inégalités traduisant le second principe :
Inégalité de Clausius : $TdS \ = \delta Q$
Transformation infinitésimale : $\delta w_u \ = d[\frac{v^2}{2} + gz] + Vdp$
Transformation complète : $w_u \ = \Delta\frac{v^2}{2} + \Delta gz + \int v.dp$
avec : $\Delta\frac{v^2}{2}$ la variation d'énergie cinétique.
Δgz la variation d'énergie potentielle.
$\int v.dp$ travail de trransvasement

Chapitre 42

Conduction, convection thermique

42.1 Conduction

42.1.1 Loi de Fourier(1815)

$$\overrightarrow{j}_{th} = -\lambda \overrightarrow{grad} T$$

avec :

- λ conductivité thermique du milieu, $W.m^{-1}.K^{-1}$
- $[\overrightarrow{j}_{th}] = W.m^{-2}$

42.1.2 Ordre de grandeur de λ

42.1.3 Equation de la diffusion thermique

$$\frac{\partial \overrightarrow{T}}{\partial t} = K \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

avec :

- $K = \dfrac{\lambda}{\mu C}$ la diffusivité thermique
- $[K] = m^2.s^{-1}$

En 3 dimensions : $\dfrac{\partial \overrightarrow{T}}{\partial t} = K \Delta T$.
Propritétés :

- T est continue au passage entre 2 milieux
- $\varphi_t h$ est continue au passage entre 2 milieux

42.2 Régime permanent

$$\oiint \overrightarrow{j_{th}} \cdot d\overrightarrow{S} + P_{thermique} = 0$$

En dehors des sources de chaleur $div \overrightarrow{j_{th}} = 0$, $\Delta T = 0$.

42.2.1 Résistance thermique

$$R_{th} = \frac{T_1 - T_2}{\Phi_{th1\to2}}$$
$$[R_{th}] = K.W^{-1}$$

42.2.2 Analogies entre résistances thermiques, électriques et capacité

$$\lambda R_{th} = \gamma R_{el} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{C}$$

42.3 Régimes non permanent

Temps caractéristique : $t_0 = \dfrac{\mu c L_0^2}{\lambda}$

42.4 Transferts conducto-convectifs

42.4.1 Loi de Newton

$$\varphi_{conv} = \frac{\lambda_f}{e}(T_1 - T_m) = h(T_1 - T_m)$$

avec : h le coefficient de transfert conducto-convectif ($[h] = W.m^{-2}.K^{-1}$).
Résistance thermique associée : $R_{th} = \dfrac{1}{hS}$

Chapitre 43

Transferts par rayonnement

Corps parfaitement transparent : pas d'intéraction avec le rayonnement. Corps opaques : $\varphi_t = 0$

- parfaitement réfléchissant : $\varphi_a = 0, \varphi_r = \varphi_i$
- parfaitement absorbant : $\varphi_r = 0, \varphi_i = \varphi_a$

43.1 Le corps noir

Le flux surfacique émis par le corps noir à la température T_0 est égal au flux surfacique du rayonnement d'équilibre T_0.

43.2 Propriétés du rayonnement d'équilibre

43.2.1 Loi de Planck (1900)

$$\varphi^0_\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5}\frac{1}{\exp\dfrac{hc}{\lambda kT} - 1}$$

avec :

- $h = 6,63.10^{-34} J.s$: constante de Planck
- $c = 3.10^8 m.s^{-1}$
- $k = 1,38.10^{-23} J.K^{-1}$: constante de Boltzmann.
- $[\varphi] = W.m^{-3}$

$$\varphi^0_\nu = \frac{\lambda^2}{c}.\varphi^0_\lambda$$

Densité volumique d'énergie : $u^0_\lambda = \dfrac{4}{c}.\varphi^0_\lambda$.

43.2.2 Loi de Rayleigh-Jeans

Pour λ grand : $\varphi^0_\lambda = \dfrac{2\pi ckT}{\lambda^4}$

43.2.3 Loi de déplacement de Wien

$$\lambda_{max}(T) * (T) = 2898 \mu m.K$$

98% de l'énergie du rayonnement est constitué des rayonnements dans la bande $[\dfrac{\lambda_{max}}{2}, 8\lambda_{max}]$.

43.2.4 Loi de Stefan-Boltzmann

$$\varphi^0(T) = \sigma T^4$$

avec : $\sigma = 5,67.10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}$ la constante de Stéfan.

43.2.5 Bilan radiatif pour un corps noir

$$\varphi_R = \sigma T^4 - \varphi_{i,propre} - \varphi_{i,ext}$$

Corps noir convexe : $\Phi_R = S.\sigma T^4 - \Phi_i$

Chapitre 44

Machines thermiques

Définition : Machine thermique

Système permettant de transformer du travail en chaleur et réciproquement.

- Moteur :
  l'agent de transformation reçoit de l'énergie thermique et fournit de l'énergie non thermique.
- Réfrigérateur :
  l'agent de transformation reçoit de n'énergie non thermique et transfert de l'énergie thermique de l'intérieur d'un système vers l'extérieur.
- Pompe à chaleur :
  L'agnet de transformation reçoit de l'énergie non htermique et ransfère de l'énergie thermique de l'extérieur du système vers l'intérieur.

44.1 Cycles dithermes

Définition :

Le système se trouve au cours du cycle successivement en contact avec deux sources de chaleur.
Un tel cycle comporte donc 2 transformations monothermes au cours desquelles le système échange de la chaleur avec les sources correspondantes et 2 transformations au cours desquelles on fait passer le système d'une source à l'autre.

Cycle de Carnot

Dans ce cas, les quatres opérations sont réversibles.
Au départ, le gaz est enfermé dans un cylindre fermé par un piston : toutes les parois sont adiabatiques, sauf le fond qui peut être mis en contact avc une source de chaleur ou isolée thermiquement.

1. Détente isothemre : il y a échange de chaleur avec la source chaude.
2. Détente adiabatique : on isole le fond thermiquement.
3. Compression issotherme : échange de chaleur avec la source froide.
4. Compression adiabatique.

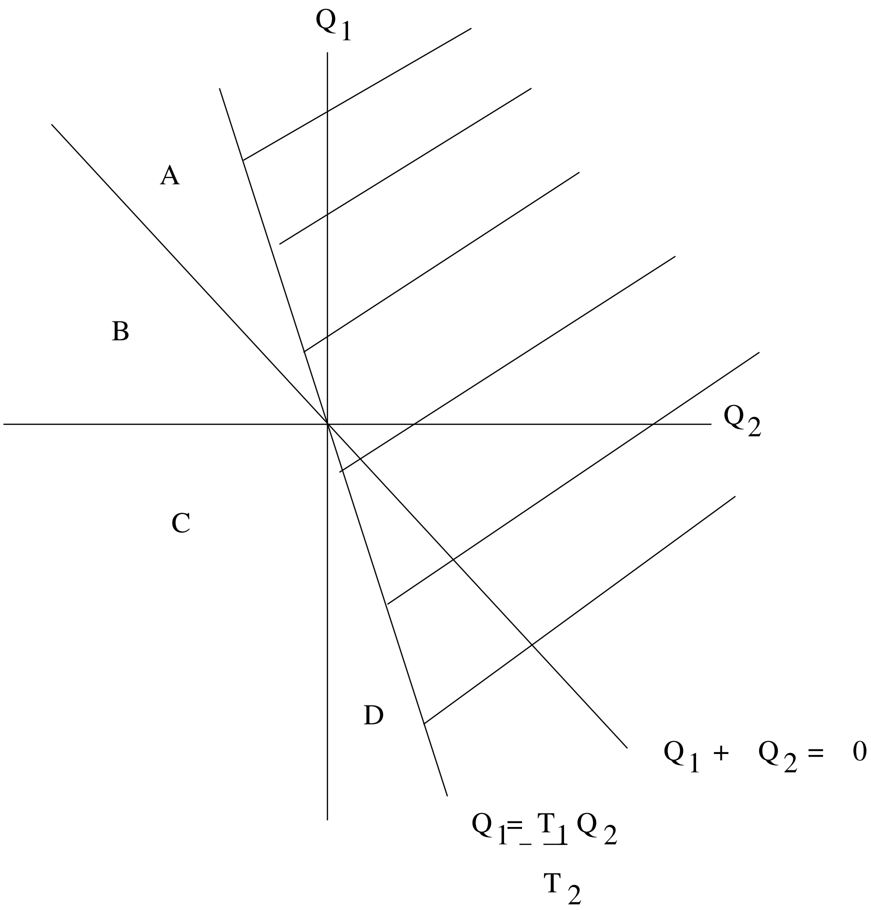
Rendement : $r = -\dfrac{W}{Q} = 1 - \dfrac{T_2}{T_1}$.

44.2 Machines thermiques

Premier principe : $W + Q_1 + Q_2 = 0$

Second principe : $\dfrac{Q_1}{T_1} + \dfrac{Q_2}{T_2} \leq 0$.

Diagramme de Raveau



La zone hachurée représente le domaine des machines thermiques impossibles.

- Zone A : $W < 0, Q_1 > 0, >_2 < 0$.
  Un moteur fournit de l'énergie non thermique en donnant de la chaleur à la source froide et en en recevant de la source chaude.
- Zone B : $Q_1 > 0, Q_2 < 0$.
  Dans cette zone, la source chaude fournit de la chaleur au système qui en redonne à la source froide et de plus le système reçoit du travail $\Rightarrow$ aucun intérêt.
- Zone C : $Q_1 < 0, Q_2 < 0$.
  Le système fournit de la chaleur à la source chaude et à la source froide $\Rightarrow$ aucun intérêt.
- Zone D : $Q_1 < 0, Q_2 > 0$.
  On fournit de l'énergie non thermique au système et celui-ci fournit de la chaleur à la source chaude et en reçoit donc en enlève à la source froide : pompes à chaleurs.

Rendement des moteurs

$$r = -\frac{W}{Q_1} > 0$$

$$r_{rev} > 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = r_{irrev}$$

d'où $r_{max} = 1 - \dfrac{T_2}{T_1}$.

Efficacités des réfrigérateurs

$$e = \frac{Q_2}{W} > 0$$

$$e_{rev} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Efficacité des pompes à chaleurs

$$e = -\frac{Q_1}{W} > 0$$

$$e_{rev} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

Chapitre 45

Application du premier principe à la chimie

45.1 Etat standard

Définition : Etat standard

C'est un état particulier choisi conventionnellement pour tout corps pur, l'état standard à T est l'état physique stable de ce corps sous une pression de référence p_0.

Définition : Etat de référence

L'état de référence d'un corps pur à T, consiste pour ce corps pur, à T, dans un état physique arbitraire, à fixer la pression la pression à une valeur de référence $10^5 Pa$.
Exemple : parler de l'état de référence de l'au à $25°c$ ne suffit pas, il faut préciser l'état physique fixé, on peut parler de $H_2O(s)$ à $25°c$.

Définition : Grandeur standard

Il s'agit de cette grandeur lorsque les constituants du système sont dans leur état standard.

45.2 Energie interne de réaction

Définition : Grandeur de réaction

Soit X une grandeur extensive.

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

$$\Delta_r X = \sum_i \nu_i . X_i$$

Définition : Chaleur de réaction

La chaleur de réaction à V constant Q_{rv} est égale à

$$Q_{rv} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}$$

. La chaleur de réavtion à P constante Q_{rp} est égale à

$$Q_{rp} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

Lois de Kirchoff

$$\left(\frac{d\Delta_r U^0}{dt}\right) = \Delta_r C_v^0$$
$$\left(\frac{d\Delta_r H^0}{dt}\right) = \Delta_r C_p^0$$

relation entre $\Delta_r U^0$ et $\Delta_r H^0$

$$\Delta_r H^0 - \Delta_r U^0 = \left(\sum_{i,gaz} \nu\right).RT$$

45.3 Détermination des enthalpies de réaction

Définition : Enthalpie de formation

L'enthalpie standard de formation d'un corps est l'enthalpie de la réaction par laquelle il se forme une mole de ce corps dans son état standard à partir des corps simples correspondants aux éléments qui le constituent exclusivement pris dans l'état standard.

Loi de Hess

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i.\Delta_f H_i^0$$

45.4 Energies

Définition :

L'énergie de dissociation homolytique de la liaison $A - B$ est égale à l'énergie interne standard de la réaction hypothétique à $O°K$ au cours de laquelle une mole de molécule à l'état gazeux est dissociée en A^0 et B^0, à l'état gazeux et sans intéractions les uns avec les autres.

$$D_{AB} = \Delta_r U^0$$

En pratique : $D_{AB} \approx \Delta_r H^0$

Définition : Energie d'ionisation

$$X \rightarrow X^+ + e^-$$
$$E_i = \Delta_r U^0(0°K)$$

En pratique : $E_i \approx \Delta_r H^0(T)$.

Définition : Affinité électronique - Energie d'attachement

$$X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$$
$$A = \Delta_r U^0(0°K)$$

En pratique : $A = \Delta_r H^0(T)$.
On définit l'énergie d'attachement par : $E_A = -A$.

Définition : Energie réticulaire d'un cristal ionique

Elle est égale à l'énergie standard de la réaction à $0°K$ au cours de laquelle une mole de cristal est formée à partir de ses ions constitutifs à l'état gazeux et sans intéractions les un avec les autres.

Loi de Van't Hoff

$$\frac{\partial \ln(K)}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Chapitre 46

Thermodynamique dans les systèmes physico-chimiques

46.1 Généralités

Définition : Phase

Région de l'espace où les grandeurs d'état varient continûement.

Définition : Espèce chimique

Espece qui peut-être représentée par une formule chimique, quel que soit son état physique.

Définition : Espèce phisico-chimique

Espèce chimique dans un état physique déterminé.

Définition : Corps pur

Corps correspondant à une formule chimique unique.

Définition : Corps Simple

Corps constitué d'une seule espèce atomique.

46.2 Principes

Troisième principe

Pour un corps pur parfaitement cristallisé : $S \to 0 J.K^{-1}$ quand $T \to 0K$. On peut donc définir une référence ascolue pour l'entropie.

Définition : Energie libre

$$F = U - T.S$$

Définition : Enthalpie libre

$$G = H - T.S$$

Propriétés :

- $dU = T.dS - p.dV$
- $dU = \delta Q + \delta W$
- $dH = T.dS + V.dp$
- $dF = -S.dT - p.dV$
- $dG = -S.dT + V.dp$
- $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$
- $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$
- $\left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$: relation de Gibbs-Helmoz.

Thermodynamique chimique

L'évolution naturelle du système correspond toujours à une décroissance de l'enthalpie libre du système : $dG \leq 0$.

46.3 Grandeurs molaires partielles - potentiel chimique

Définition : Fraction molaire

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Définition : Fraction massique

$$w_i = \frac{m_i}{m_{totale}}$$

$$w_i = \frac{x_i.M_i}{\sum M_j.x_j}$$

Définition : Grandeur molaire partielle

Soit X une grandeur extensive.:

$$X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{i\neq j}}$$

$$X = \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{i\neq j}}.n_i$$

$$\sum_i n_i.dX_i = 0$$

Définition : Potentiel chimique

G est une grandeur extensive, on peut donc définir l'enthalpie libre molaire partielle du constituant i dans le mélange : on l'appelle le potentiel chimique du constituant i:

$$\mu_i = G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{i\neq j}}$$

Pour une pahse homogène à T et P fixées : $dG = \sum_i \mu_i.dn_i$.

Relations

On a les mêmes relations entre les grandeurs molaires partielles qu'entre les grandeur dont elles dérivent.

Equilibre d'un corps pur sous deux phases

On a équilibre si le potentiel chimique des deux phases est le même.
La phase stable du corps pur est celle pour laquelle le potentiel chimique est le plus bas.
L'écoulement du corps pur entre les phases se fait dans le sens des potentiels décroissants.

46.4 Expressions du potentiel chimique

Le potentiel chimique d'un constituant i d'un mélange paut se mettre sous la forme générale :

$$\mu_i(T,P,n_k) = \mu^0(T) + R.T.\ln(a_i)$$

Gaz parfait pur

$$\mu^*(T,P) = \mu^0(T) + \ln\frac{p}{p_0}$$
$$H^*(T,P,n_k) = H^0(T)$$

Définition : Mélange idéal de gaz

Chacun des constituantsse comporte comme le gaz parfait.
Dans ce cas :

$$\mu_i^*(T,P,n_k) = \mu^0(T) + R.T.\ln\frac{p_i}{p_0} = \mu^0 + R.T.\ln(x_i.\frac{p}{p_0})$$

Phase condensée pure

$$\mu^*(T,P) = \mu^0(T)$$

Définition : Mélange idéal en phase condensée

Les intéractions sont identiques entres les différentes molécules.
Dans ce cas :

$$\mu_i(T,P,n_k) = \mu_i^0(T) + R.T.\ln(x_i)$$

Définition : Solution diluée idéale

Solution dans laquelle les intéractions entre solutés sont négligeables.
Dans ce cas :

$$\mu_i(T, P, c_k) = \mu_i^0(T) + R.T. \ln \frac{c_i}{c_0}$$

46.5 Thermochimie

Variation des grandeurs extensives à T et P fixées

Dans un système fermé où plusieurs réactions chimiques peuvent se produire :

$$dX = \left(\sum_i \nu_{i,1}\right).d\xi_1 + \left(\sum_i \nu_{i,2}\right).d\xi_2 + \ldots$$

Définition : Grandeur de réaction

Dans un système fermé où une seule réaction chimiques peut se produire : On la note $\Delta_r X$:

$$\Delta_r X(T, P, n_k) = \sum_i \nu_i.X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,P,n_k}$$

d'où

$$dX = \Delta_r X.d\xi$$

Définition : Grandeur standard de réaction

Dans un système fermé où une seule réaction chimiques peut se produire :

$$\Delta_r X^0(T) = \sum_i \nu_i X_i^0(T)$$

Relations

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + R.T. \ln(Q)$$

avec Q le quotient de réaction. De plus, on a les mêmes relations entre les grandeurs de réaction qu'entre les grandeur dont elles dérivent.

46.6 Evolution des grandeurs de réaction avec T

- $\dfrac{\partial \Delta_r H}{\partial T} = \Delta_r C_p$
- $\dfrac{\partial \Delta_r S}{\partial T} = \dfrac{\Delta_r C_p}{T}$
- $\dfrac{\partial \Delta_r G}{\partial T} = -\Delta_r S$
- $\dfrac{\partial \dfrac{\Delta_r G}{T}}{\partial T} = -\dfrac{\Delta_r H}{T^2}$

Loi de Hess

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i.\Delta_f H_i^0(T)$$

46.7 Evolution et équilibre chimique d'un système

Définition : Affinité chimique

On se place dans un système fermé au sein duquel peut se produire une réaction chimique.

$$\mathscr{A}(T,P,\xi) = -\Delta_r G(T,P,\xi)$$

d'où

$$dG = -S.dT + V.dP - \mathscr{A}.d\xi$$

Evolution

- Si $\begin{cases} \Delta_r G < 0 \\ \mathscr{A} > 0 \end{cases}$: la réaction se produit dans le sens directe.
- Si $\begin{cases} \Delta_r G > 0 \\ \mathscr{A} < 0 \end{cases}$: la réaction se produit dans le sens inverse.
- Si $\Delta_r G = \mathscr{A} = 0$, le système a atteint un état d'équilibre chimique.

Cas de plusieurs réactions chimiques

Le système est à l'équilibre chimique à T et P fixées si les affinités chimiques associées à chacune des réactions sont toutes nulles.

Définition : Constante d'équilibre

On sait que

$$\Delta_r G(T,P,\xi) = \Delta_r G^0(T) + R.T.\ln\big(Q(T,P,\xi)\big)$$

.
Donc à l'équilbre : $R.T.\ln(Q_{eq}) = -\Delta_r G^0(T)$.
On définit donc la constante d'équilibre thermodynamique :

$$K^0(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{R.T}\right)$$

Définition : Température d'inversion de l'équilibre

Il s'agit de la température T_i telle que $K^0(T_i) = 1$ soit $\Delta_r G^0(T) = 0$.

Evolution

- Si $Q < K^0(T), \mathscr{A} > 0$, alors la réaction progresse dans le sens directe.
- Si $Q > K^0(T), \mathscr{A} < 0$, la réaction progresse dans le sens inverse.
- Si $Q = K^0(T), \mathscr{A} = 0$: équilibre chimique.

Evolution de K

Relation de Van't Hoff :

$$\frac{\ln(K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{R.T^2}$$

Réaction endothermique : $\Delta_r H^0 > 0$ donc $K^0(T)$ croît avec la température.
Réaction endothermique : $\Delta_r H^0 < 0$ donc $K^0(T)$ décroît avec la température.

46.8 Variance d'un système

Définition : Variance

Nombre minimal de variables d'état intensives, nécessaires pour caractériser le système.

Règle de Gibbs

Pour un système formé de n composés chimiques, de φ phases avec q équilibres chimiques indépendants et r relations supplémentaires :

$$v = (n - q - r) + 2 - \varphi$$

46.9 Déplacement des équilibes chimiques

Réaction à une perturbation

- $d\mathscr{A} > 0$: évolution spontannée dans le sens directe.
- $d\mathscr{A} < 0$: évolution spontannée dans le sens inverse.
- $d\mathscr{A} = 0$: on reste dans un état d'équilibre chimique, le paramètre modifié n'est pas un facteur d'équilibre.

Règle de Van't Hoff

Une élévation isobare de température conduit à un déplacment du système dans le sens où la réaction est endothermique.

Ajout d'un composé gazeux inactif

L'ajout d'un composé gazeux inactif à T et P fixées conduit à un déplacement de l'équilibre dans le sens de l'augmentation de la quantité de matière en phase gazeuse (effet de dilution).

Dilution d'une solution gazeuse

La dilution d'une solution par ajout de solvant, conduit à un déplacement de l'équilibre dans le sens de l'augmentation de la quantité de soluté.

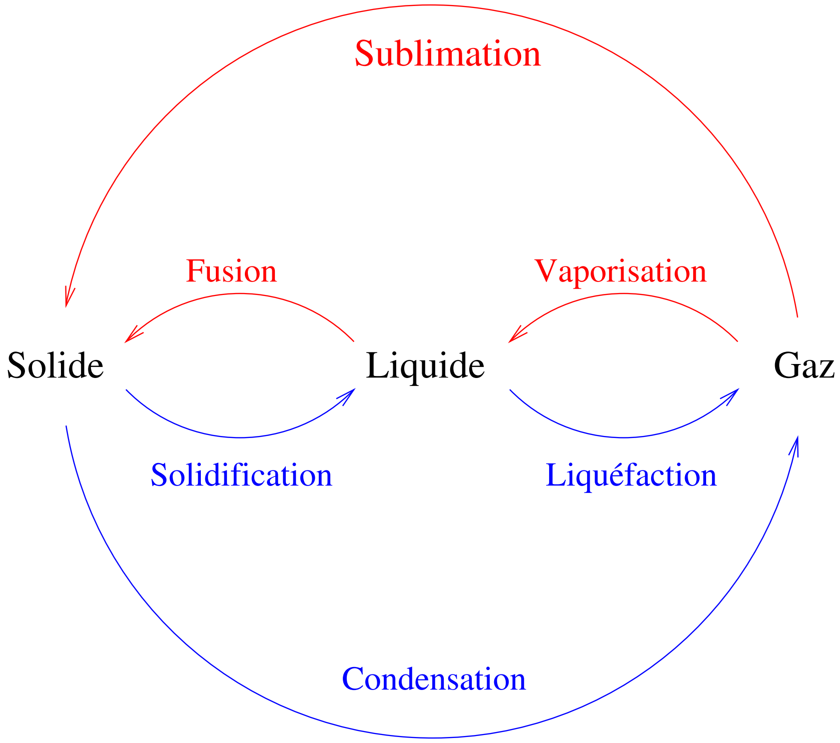
Cas de l'ajout d'un composé actif

Il y a compétition entre le phénomène de dilution et la consommation(ou la production) du composé.

Chapitre 47

Changement de phase des corps purs

47.1 Définitions



47.2 Diagramme d'équilibre (P, T)

Définition : Point critique

C'est un point qui limite la courbe de vaporisation. Au delà de ce point, il n'est pas possible de distinguer l'état liquide de l'état gazeux.

Définition : Point triple

Il correspond à un couple particulier (P, T) pour lequel on a coexistence de 3 phases.

Définition : Chaleur latente

L est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse du liquide pris à la température T et à la pression d'équilibre P pour la transformer en vapeur à la même température et à la même pression.

$$L = \Delta_r H$$

Relations de Clapeyron

Soient u_1 et u_2 les volumes massiques des phases 1 et 2.

$$L_{12} = T.(u_2 - u_1).\frac{\partial P}{\partial T}$$

Pour la glace $u_l < u_s$ donc pour la liquéfaction : $\dfrac{\partial P}{\partial T} < 0$.

Reltation au point triple

$$L_S = L_F + L_V$$

47.3 Equilibre liquide vapeur

Définition :

- La vapeur en présence de liquide est la vapeur saturante.
- Si la vapeur est seule (phase gaz) on parle de vapeur sèche.
- Si le liquide est en présence de vapeur, on parlera de liquide saturant.

Loi de Rankine

Dans un domaine restreint de température, on peut supposer la chaleur latente de vaporisation constante.

$$L_{V,m} = R.T^2.\frac{\partial \ln(P_S)}{\partial T}$$

Loi de Dupré

Dans un intervalle de température plus large, on suppose que $L_{V,m}$ varie avec la température selon $a - b.T$.

Isothermes d'Andress

47.4 Retards aux changements d'état

Définition : Surfusion

La surfusion est un retard à la solidification.
On part de l'état liquide, on lui retire de la chaleur pour le transformer en solide.
Il peut arriver qu'à une température $< T_c$, on garde l'état liquide $\rightarrow$ retard à la solidification.
C'est un état métastable, c'est à dire qu'il suffit d'une petite perturbation pour que le changement de phase s'effectue.

Retards à la vaporisation et à la liquéfaction

Retard à la vaporisation : on part du liquide et pour $T > T_V$, on garde ce liquide.
Retard à la liquéfaction : on part du gaz et pour $T < T_V$, on garde ce gaz.

Utilisation

On utilise le retard à la liquéfaction dans la chambre de Wilson : vapeur sursaturante qui au passage d'une particule passe à l'état liquide.
Le retard à la vaporisation est utilisé dans la chambre à bulles : liquide sursaturant qui au passage d'une particule passe à l'état gazeux.

Chapitre 48

Diagrammes binaires liquide-vapeur(cf. cours)