
Fiches de révision pour le CAPES

Pierre-Henry Suet

Avant-Propos

Ce document est un recueil de fiches de cours. Il est inspiré du travail de Thibaut Giauffret. Il n'est en rien exhaustif du programme du CAPES Physique-Chimie mais regroupe certaines notions de base du programme de PCSI/PC.

En ce qui concerne le partage du présent document, **je n'autorise pas** la diffusion du document sans en être prévenu. Pour ce qui est de la modification, je peux fournir sur demande les sources \LaTeX .

De nombreuses coquilles sont présentes, n'hésitez pas à les signaler par mail.

Bonnes révisions,
Pierre-Henry

Table des matières

I Physique

1	Quelques notions de Physique...	9
2	Mécanique	13
1	Cinématique	13
2	Principes de la dynamique	14
3	Énergie, Puissance et Travail mécanique	16
4	Moment cinétique	17
5	Forces centrales	18
6	Mécanique du solide	19
7	Interaction de deux points matériels	20
8	Mécanique en référentiel non-galiléen	20
3	Ondes	23
1	Oscillateurs harmoniques	23
2	Oscillations forcées	25
3	Oscillations couplées	25
4	Équation de d'Alembert	25
5	Solutions de l'équation de d'Alembert	28
4	Optique	31
1	Optique géométrique	31
2	Modèle scalaire des ondes lumineuses	36
3	Phénomène de diffraction	37
4	Interférences à deux ondes	37
5	Trous de Young	39
6	Montage de Fraunhofer	40
7	Michelson	40
5	Électrocinétique	41
1	Notions de base	41
2	Lois de Kirchhoff	42
3	Propriétés des dipôles	42
4	Théorèmes en régime continu	43
5	Régimes transitoires	43
6	Régime sinusoïdal	45
7	Électronique	48
6	Thermodynamique	51
1	Notions fondamentales	51
2	Systèmes gazeux	53
3	Premier Principe	54

4	Second Principe	56
5	Identités thermodynamiques	56
6	Machines thermiques	56
7	Transferts thermiques	57
7	Mécanique des fluides	61
1	Statique des fluides	61
2	Dynamique des fluides parfaits	61
3	Écoulement visqueux	62
8	Électromagnétisme	65
1	Base de l'électromagnétisme	65
2	Électrostatique	67
3	Conducteur	70
4	Magnétostatique	72
5	Induction	74
6	OEM dans le vide	76
7	Polarisation	76
9	Quantique	79
1	Notions de base	79
2	Équation de Schrödinger	80
3	Effet tunnel	81

II Chimie

1	Atomistique	85
1	L'élément chimique	85
2	Modèle quantique de l'atome	85
3	Chimie orbitale	87
2	Cinétique	91
1	Concepts fondamentaux	91
2	Cinétique en réacteur fermé	91
3	Mécanismes réactionnels	92
3	Transformations en solution aqueuse	95
1	Équilibre chimique	95
2	Équilibre acide-base	96
3	Équilibre de complexation	97
4	Équilibre de précipitation	98
5	Équilibre d'oxydoréduction	99
6	Électrodes en chimie analytique	99
4	Structure de la matière	101
1	Nomenclature	101
2	Molécules et solvants	102
3	Forces intermoléculaires	103

4	Stéréochimie	104
5	Spectroscopie	106
6	Cristallographie	107
5	Chimie organique	111
1	Éléments de réactivité	111
2	Réactivité des dérivés halogénés	112
3	Réactivité des organomagnésiens	114
4	Activation et protection de fonctions	114
5	Conversion par oxydoréduction	116
6	Additions nucléophiles suivies d'élimination	119
7	Addition sur les hydrocarbures insaturés	122
8	Création de liaisons carbone-carbone	124
6	Thermodynamique Chimique	129
1	Enthalpie	129
2	Enthalpie libre	129
3	Facteurs d'équilibre	130
4	Mélanges binaires	131
7	Électrochimie	133
1	Oxydoréduction	133
2	Cellules électrochimiques	134
3	Approche thermodynamique	134
4	Approche cinétique	135

III Formulaire

1	Quelques constantes	141
2	Quelques ordres de grandeur	141
3	Un peu d'analogies	142
4	Trigonométrie	143
5	Développements limités	145
6	Dérivées usuelles	146
7	Primitives usuelles	147
8	Systèmes de coordonnées	148
9	Équations différentielles	149
10	Aires et volumes	150
11	Opérateurs scalaires et vectoriels	151
12	Incertitudes	152
13	Unités	153
14	Tables de chimie	154

Première partie

Physique

Quelques notions de Physique...

« The next day, Monday, we were playing in the fields and this boy said to me, "See that bird standing on the stump there? What's the name of it?"

I said, "I haven't got the slightest idea."

He said, "It's a brown-throated thrush. Your father doesn't teach you much about science."

I smiled to myself, because my father had already taught me that [the name] doesn't tell me anything about the bird. He taught me "See that bird? It's a brown-throated thrush, but in Germany it's called a halsenflugel, and in Chinese they call it a chung ling and even if you know all those names for it, you still know nothing about the bird—you only know something about people; what they call that bird. Now that thrush sings, and teaches its young to fly, and flies so many miles away during the summer across the country, and nobody knows how it finds its way," and so forth. There is a difference between the name of the thing and what goes on.

The result of this is that I cannot remember anybody's name, and when people discuss physics with me they often are exasperated when they say "the Fitz-Cronin effect," and I ask "What is the effect?" and I can't remember the name. »

RICHARD FEYNMAN

C'est sur ce principe que j'essaie, maladroitement car c'est une ébauche, de donner une signification à quelques grandes notions en Sciences-Physiques...

Mouvement : Le mouvement est la description de la nature de la trajectoire et de la vitesse d'un corps.

Attention : La notion de mouvement n'a de sens que par rapport à une référence (référentiel).

Quantité de mouvement : La quantité de mouvement est le produit de la masse par la vitesse d'un corps. Elle prend son sens physique dans sa variation qui traduit l'action des forces extérieures sur le système.

Force : La force est la grandeur permettant de modéliser l'action d'un corps sur un autre. On en distingue deux types : les forces à distance (gravitation, magnétique, électriques, nucléaires...) et les forces de contact (réaction, pression, frottement...).

Elle est représentée par un vecteur (ayant une direction et une norme).

Inertie : L'inertie représente la capacité de l'objet à résister à toute accélération. La masse inerte représente la "résistance à l'accélération" d'un objet.

Gravité : La gravité représente la capacité d'attraction des corps massifs entre eux. On parle de "masse grave active" qui reflète cette capacité d'attraction d'un objet. La "masse grave passive" représente la capacité qu'a un objet à être attiré.

Le poids est quant à lui l'action qu'exercerait un objet contre le sol : il est directement relié à la force gravitationnelle.

Le barycentre est le centre de gravité.

Masses : Trois types de masses existent donc. La chute simultanée et l'attraction réciproque entre deux corps nous montrent que ces trois masses sont égales. Einstein énoncera la théorie de la relativité générale à ce propos.

Travail : Le travail d'une force est l'énergie fournie par cette force lorsque son point d'application se déplace.

Puissance : La puissance reflète la vitesse à laquelle le travail est fourni. C'est la quantité d'énergie par unité de temps fournie par un système à un autre.

Énergie : L'énergie mesure la capacité d'un système à modifier son état.

Moment : Le moment d'une force par rapport à un point/axe traduit l'aptitude de cette force à faire tourner un système mécanique autour de ce point/axe.

Le couple est un ensemble de forces appliquées à un solide dont la résultante est nulle mais dont le moment total est non nul (somme géométrique des moments des forces). Un couple tend à mettre en rotation un système.

Champ : Le champ permet de définir en tout point de l'espace la valeur d'une grandeur physique.

Onde : Une onde est la propagation d'une perturbation produisant sur son passage une variation réversible des propriétés physiques locales du milieu.

Phase : La phase consiste en la description instantanée d'une grandeur qui varie cycliquement.

La phase à l'origine correspond à un retard.

Résonance : La résonance est un phénomène représentant la sensibilité d'un système à une fréquence spécifique.

Un système résonant verra ses oscillations de plus en plus importantes jusqu'à atteindre un régime d'équilibre.

Impédance : L'impédance représente la caractéristique physique comparant l'excitation à laquelle est soumise le système avec sa réponse.

Dispersion : La dispersion est la conséquence de la propagation d'une onde dans un milieu dispersif (les différentes fréquences ne se propagent pas à la même vitesse).

Indice optique : L'indice de réfraction est une grandeur (sans dimension) caractéristique d'un milieu, décrivant le comportement de la lumière dans celui-ci.

Puissance optique : La puissance optique permet de caractériser les instruments optiques destinés à observer des objets rapprochés.

Interférence : Les interférences sont la combinaison de deux ondes susceptibles d'interagir.

Cohérence : La cohérence est l'ensemble des propriétés de corrélation d'un système ondulatoire.

Charge électrique : La charge électrique est une propriété fondamentale de la matière qui lui permet d'interagir par le biais de champs électromagnétiques.

Potentiel : Le potentiel est l'une des grandeurs définissant l'état électrique d'un point de l'espace. Elle correspond à l'énergie potentielle électrostatique que posséderait une charge électrique en ce point.

Tension : Une tension est une différence de potentiel. C'est la circulation du champ électrique le long d'un circuit.

Courant électrique : Un courant électrique est un déplacement de charges électriques au sein d'un matériau conducteur.

Résistance : La résistance est une propriété physique d'un matériau conducteur à s'opposer au passage d'un courant électrique sous une tension électrique donnée.

Capacité électrique : La capacité électrique représente la quantité de charge électrique portée par un conducteur pour un potentiel électrique donné.

Induction : Le phénomène d'induction caractérise la création d'un champ magnétique causé par le parcours d'un courant dans le circuit.

Énergie électrique : L'énergie électrique est l'énergie transférée ou stockée d'un système à un autre par mouvement de charges.

Puissance électrique : La puissance électrique correspond à la vitesse à laquelle l'énergie électrique est échangée.

Impédance électrique : L'impédance électrique mesure l'opposition d'un circuit électrique au passage d'un courant alternatif sinusoïdal.

Gain : Le gain représente la capacité d'un circuit à atténuer ou amplifier un signal.

État : Un état de la matière correspond à un certain degré de cohérence de la matière.

Réversibilité : La réversibilité représente la capacité d'une transformation à pouvoir se faire dans le sens inverse.

Chaleur : La chaleur est un transfert thermique. C'est un transfert d'énergie microscopique désordonné.

Énergie interne : L'énergie interne caractérise l'état d'excitation de la matière.

Entropie : L'entropie caractérise le degré de désorganisation, ou de prédictibilité du contenu en information d'un système.

Rendement : Le rendement qualifie la manière dont une action retourne le résultat prévu ou attendu.

Résistance thermique : La résistance thermique quantifie l'opposition d'un matériau à un flux thermique.

Rayonnement : Un rayonnement désigne le processus d'émission ou de propagation d'énergie impliquant une onde.

Pression électrostatique : La pression électrostatique est la pression subie par la surface d'un conducteur électrique chargé.

Moment magnétique : Le moment magnétique permet de caractériser l'intensité d'une source magnétique. Le moment magnétique d'un corps se manifeste par la tendance qu'à ce corps à s'aligner dans le sens d'un champ magnétique.

Induction électromagnétique : L'induction électromagnétique est un phénomène physique conduisant à l'apparition d'une force électromotrice dans un conducteur électrique soumis à un flux de champ magnétique variable.

Force électromotrice : La force électromotrice caractérise un générateur et est homogène à une tension. Elle correspond au travail fourni par le générateur au circuit par unité de charge.

Rayonnement électromagnétique : Le rayonnement électromagnétique correspond à un transfert d'énergie linéaire (quantité qui décrit l'énergie transférée par une particule ionisante traversant la matière).

Polarisation électromagnétique : La polarisation est une grandeur physique macroscopique désignant la densité de dipôles électriques.

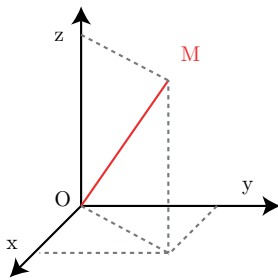
Mécanique

La **mécanique classique** s'applique lorsque :

- Les vitesses du système étudié sont très inférieures à celle de la lumière ;
- La taille de l'objet considéré est supérieure à celle d'un atome.

1 Cinématique

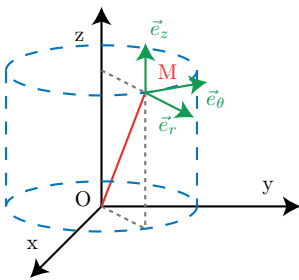
1.1 Coordonnées



Coordonnées cartésiennes :

x est l'abscisse de M , y l'ordonnée et z la cote.

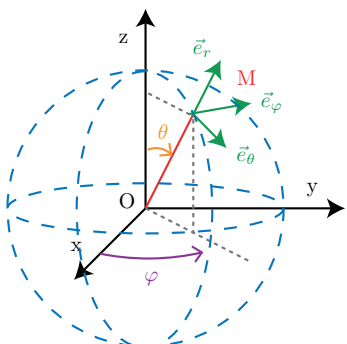
$$\begin{aligned}\overrightarrow{OM} &= x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z \\ \vec{v}(M)_{\mathcal{R}} &= \dot{x}\vec{e}_x + \dot{y}\vec{e}_y + \dot{z}\vec{e}_z \\ \vec{a}(M)_{\mathcal{R}} &= \ddot{x}\vec{e}_x + \ddot{y}\vec{e}_y + \ddot{z}\vec{e}_z\end{aligned}$$



Coordonnées cylindriques :

Attention : r est la distance entre M et l'axe (Oz) .

$$\begin{aligned}\overrightarrow{OM} &= r\vec{e}_r + z\vec{e}_z \\ \vec{v}(M)_{\mathcal{R}} &= \dot{r}\vec{e}_r + r\dot{\theta}\vec{e}_\theta + \dot{z}\vec{e}_z \\ \vec{a}(M)_{\mathcal{R}} &= (\ddot{r} - r\dot{\theta}^2)\vec{e}_r + (r\ddot{\theta} - 2r\dot{r}\dot{\theta})\vec{e}_\theta + \ddot{z}\vec{e}_z\end{aligned}$$



Coordonnées sphériques :

Attention : $r = \|\overrightarrow{OM}\|$.

$$\begin{aligned}\overrightarrow{OM} &= r\vec{e}_r \\ \vec{v}(M)_{\mathcal{R}} &= \dot{r}\vec{e}_r + r\dot{\theta}\vec{e}_\theta + r\sin\theta\dot{\varphi}\vec{e}_\phi\end{aligned}$$

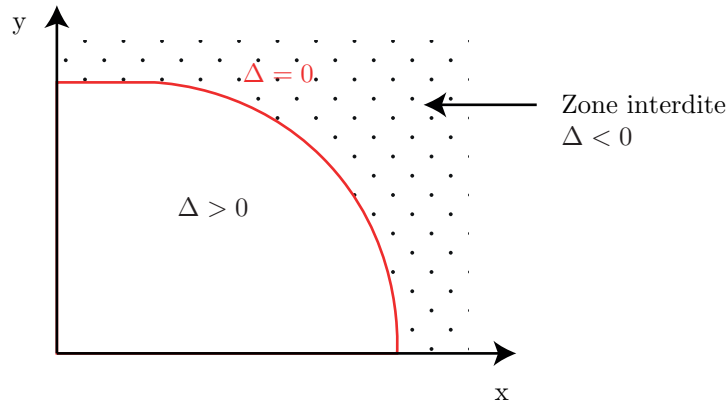
1.2 Différents types de mouvements

Mouvement circulaire

$$y(x) = R\sqrt{1-x^2} \quad (2.1)$$

Mouvement parabolique

On cherche un angle α t.q. le point sera atteint. On calcule le déterminant à partir de l'équation en $\tan \alpha$. $\Delta = 0$ nous donne l'équation de la parabole.



Mouvement hélicoïdal

Les équations paramétriques sont données par :

$$\begin{aligned} x(t) &= R \cos \omega t \\ y(t) &= R \sin \omega t \\ z(t) &= a \times t \end{aligned}$$

a est appelé le **pas de l'hélice**. C'est l'incrément de z après chaque tour.

2 Principes de la dynamique

2.1 Quantité de mouvement

Le mouvement est la description de la nature de la trajectoire et de la vitesse d'un corps.

$$\vec{p}_{\mathcal{R}}(M) = m \vec{v}_{\mathcal{R}}(M) \quad (2.2)$$

Un point matériel est dit **isolé** s'il n'est soumis à aucune force. On dit qu'il est **pseudo-isolé** si la résultante des forces qui lui sont appliquées est nulle.

2.2 Première loi de Newton : Principe d'inertie

Un référentiel galiléen est un référentiel par rapport auquel le mouvement de tout point matériel isolé ou pseudo-isolé est rectiligne uniforme ou immobile.

La Terre n'est pas un référentiel galiléen.

Exemple : Pendule de Foucault, Météo...

L'inertie est la capacité d'un objet à résister à toute accélération.

2.3 Deuxième loi de Newton : Principe fondamental de la dynamique

Dans un référentiel galiléen, la résultante des forces s'écrit :

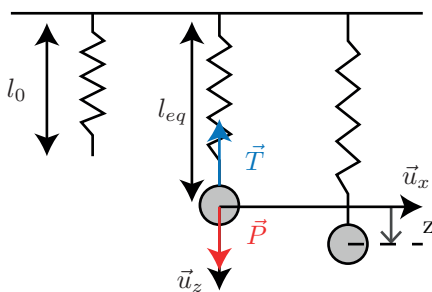
$$\begin{aligned} \sum \vec{F} &= \frac{d\vec{p}}{dt}(M) \\ \Leftrightarrow \sum \vec{F} &= m \vec{a}(M) \end{aligned} \tag{2.3}$$

2.4 Troisième loi de Newton : Actions réciproques

$$\vec{F}_{1 \rightarrow 2} = -\vec{F}_{2 \rightarrow 1} \tag{2.4}$$

2.5 Forces usuelles

La force est une grandeur permettant de modéliser l'action d'un corps sur un autre.



Poids

$$\vec{P} = m \vec{g} \tag{2.5}$$

Force de rappel élastique d'un ressort

$$\begin{aligned} \vec{T} &= -k(l - l_{eq}) \vec{u}_z \\ \text{or } l &= l_{eq} + z \\ \vec{T} &= -kz \vec{u}_z \end{aligned} \tag{2.6}$$

Poussée d'Archimède

$$\vec{\pi} = \rho V \vec{g} \tag{2.7}$$

avec : V le volume de liquide déplacé, ρ la masse volumique.

Réaction du support solide

$$\vec{R} = \vec{R}_T + \vec{R}_N \tag{2.8}$$

Forces de frottement fluide

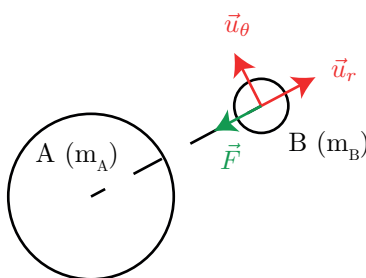
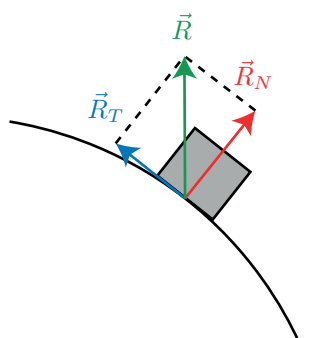
$$\vec{F} = -h \vec{v} \tag{2.9}$$

Force de gravitation

$$\vec{F}_{A \rightarrow B} = \frac{-Gm_a m_b}{AB^2} \vec{u}_{A \rightarrow B} \tag{2.10}$$

Force électrique

$$\vec{F}_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_A q_B}{AB^2} \vec{u}_{A \rightarrow B} \tag{2.11}$$



2.6 Glissements

Condition de non glissement :

La vitesse au point de contact est nulle :

$$\vec{v}_g = \vec{v}_{I \in \text{objet}} + \vec{v}_{I \in \text{sol}} = \vec{0} \tag{2.12}$$

Au point de contact avec le support, on considère que la vitesse est nulle.

Loi de Coulomb :

$$\|\vec{T}\| = f \|\vec{N}\| \quad (2.13)$$

3 Énergie, Puissance et Travail mécanique

3.1 Puissance d'une force

La puissance reflète la vitesse à laquelle le travail est fourni.

$$\mathcal{P}_{\mathcal{R}}(\vec{F}) = \vec{F} \cdot \vec{v}(M) \quad (2.14)$$

3.2 Travail d'une force

Le travail d'une force est l'énergie fournie par cette force lorsque son point d'application se déplace.

$$\begin{aligned} \delta W(\vec{F}) &= \mathcal{P}_{\mathcal{R}}(\vec{F}) \cdot dt \\ &= \vec{F} \cdot d\vec{OM} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Attention : Une force perpendiculaire au chemin suivi ne travaille pas !

3.3 Théorème de l'énergie cinétique

Énergie cinétique

$$E_c(M) = \frac{1}{2}mv^2(M) \quad (2.16)$$

Forme instantanée

$$\frac{dE_c}{dt}(M) = \sum \mathcal{P}(\vec{F}) \quad (2.17)$$

Forme intégrale

$$\Delta E_c = \sum W(\vec{F}) \quad (2.18)$$

3.4 Énergie potentielle

Une force est dite **conservative** si son travail entre deux positions A et B quelconques ne dépend pas de la trajectoire suivie par le point M.

Forme instantanée

$$\begin{aligned} dE_p &= -\delta W(\vec{F}_C) \\ &= -\vec{F}_C \cdot d\vec{OM} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Forme intégrale

$$\Delta E_p = W_{A \rightarrow B}(\vec{F}_C) \quad (2.20)$$

Les régions de l'espace où l'énergie potentielle possède un minimum sont appelées **puits de potentiel**. La position d'équilibre sera dite **stable**. Celles possédant un maximum sont appelées **barrières de potentiel**.

3.5 Énergie mécanique

$$\begin{aligned} E_m &= E_c(M) + E_p(M) \\ \Delta E_m &= W(\vec{F}_{NC}) \end{aligned} \quad (2.21)$$

3.6 Limite, équilibre

$$E_p(x) \leq E_m = cte \text{ car } E_c \geq 0$$

Si :

- les valeurs de x sont limitées : on est dans un **état lié** (trajectoire parabolique, circulaire).
- x peut tendre vers ∞ : c'est un **état libre** (trajectoire hyperbolique).

On dit qu'il y a **équilibre stable** si lorsqu'on éloigne légèrement M, il a tendance à revenir vers cette position. On déduit les positions d'équilibre des extremums d'énergie potentielle t.q. :

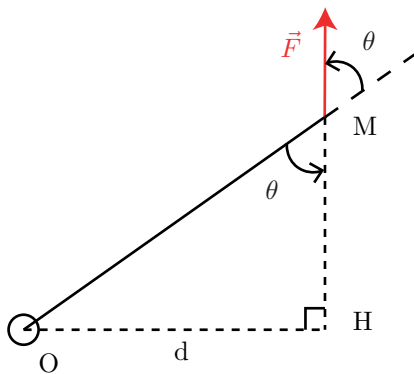
$$\frac{dE_p}{dt} = 0$$

4 Moment cinétique

4.1 Mouvements à forces centrales

$$\begin{aligned} \vec{L}_0(M) &= m\vec{OM} \wedge \vec{v}(M) \\ L_\Delta(M) &= \vec{L}_0(M) \cdot \vec{e}_\Delta \end{aligned} \tag{2.22}$$

4.2 Rappels bras de levier



On a :

$$\sin \theta = \frac{d}{\|\vec{OM}\|}$$

Le moment de la force s'exprime comme :

$$\vec{\mathcal{M}}_0(\vec{F}) = d \times \|\vec{F}\| \times \vec{u}$$

4.3 Moment d'une force

Par rapport à un point :

$$\vec{\mathcal{M}}_0(\vec{F}) = \vec{OM} \wedge \vec{F}(M) \tag{2.23}$$

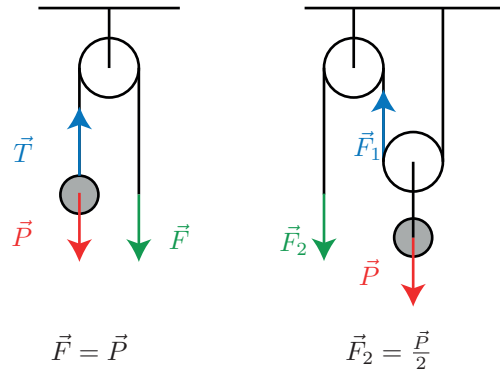
Par rapport à un axe :

$$\mathcal{M}_\Delta(\vec{F}) = \vec{\mathcal{M}}_0(\vec{F}) \cdot \vec{e}_\Delta \tag{2.24}$$

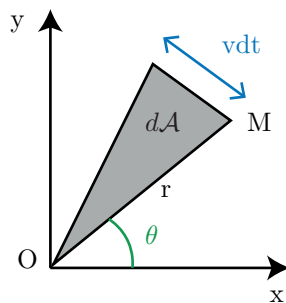
4.4 Théorème du moment cinétique

$$\frac{d\vec{L}_0}{dt} = \sum \vec{\mathcal{M}}_0(\vec{F}) \tag{2.25}$$

4.5 Poulie



5 Forces centrales



La force \vec{F} passe par le centre de forces O :

- $\vec{L}_0 = c\vec{e}$;
- La trajectoire décrite est plane ;
- La trajectoire suit la loi des aires :

$$r^2\dot{\theta} = C \tag{2.26}$$

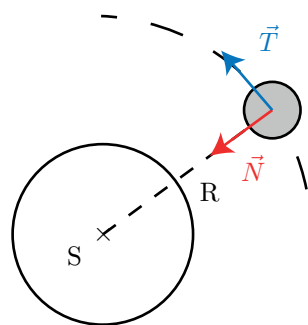
L'aire balayée par le rayon vecteur pendant un temps dt :

$$dA = \frac{1}{2}OM \times vdt = \frac{1}{2}r \times r\dot{\theta}dt$$

5.1 Formules de Binet

$$v_r = -C \frac{du}{d\theta} \quad v_\theta = Cu$$

5.2 Base de Frenet

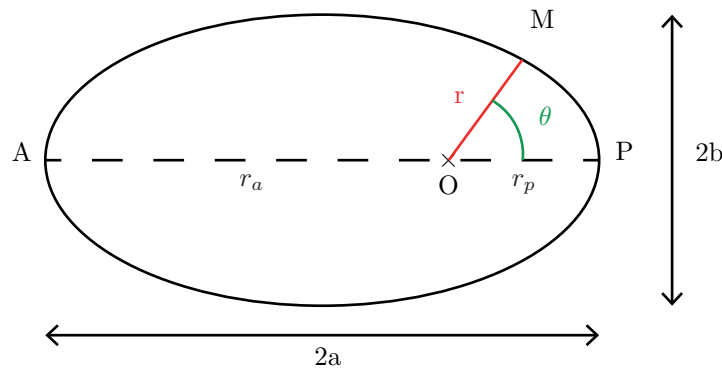


$$\vec{a} = \frac{dv}{dt}\vec{T} + \frac{v^2}{R}\vec{N} \tag{2.27}$$

5.3 Lois de Kepler

Vitesse de libération : on parle de vitesse de libération lorsqu'un corps, soumis à l'attraction gravitationnelle d'un autre corps distant de r , a une vitesse suffisante pour "s'échapper" de cette attraction. Par exemple, la vitesse de libération d'un satellite à la surface de la Terre est de $11km.s^{-1}$.

Mouvement elliptique :



Cette trajectoire est particulièrement utilisée dans la première loi de Kepler. On a :

$$r = \frac{p}{1 + e \cos \theta} \tag{2.28}$$

La planète se rapproche du soleil jusqu'au **périhélie**, on a alors :

$$r_p = \frac{p}{1 + e}$$

La planète s'éloigne du soleil jusqu'à l'**aphélie**, on a alors :

$$r_p = \frac{p}{1 - e}$$

- Dans un référentiel de Kepler, M décrit une trajectoire elliptique dont S est l'un des foyers ;
- L'aire balayée par le vecteur \overrightarrow{SM} pendant Δt est proportionnelle à Δt ;
- On a le rapport :

$$\frac{T^2}{a^3} = \frac{4\pi^2}{GM} \tag{2.29}$$

5.4 Théorème de Gauss

On a une analogie entre les lois de force :

$$\vec{F} = -G \frac{mM}{r^2} \vec{u}_r \text{ avec } \vec{F} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u}_r$$

On assimile alors le champ de gravitation \vec{G} au champ électrique \vec{E} .

On va pouvoir donner un équivalent à l'équation de Maxwell-Gauss :

$$\text{div } \vec{G} = -4\pi G \rho \tag{2.30}$$

On obtient le théorème de Gauss pour la gravitation :

$$\oiint \vec{G} \cdot d\vec{S} = -4\pi G M_{int} \tag{2.31}$$

6 Mécanique du solide

6.1 Barycentre

$$\overrightarrow{OG} = \frac{\sum_i m_i \overrightarrow{OA}_i}{\sum_i m_i} \tag{2.32}$$

6.2 Moment cinétique d'un solide en rotation

$$L_{\Delta}(M) = J_{\Delta}\omega \quad (2.33)$$

On pose J_{Δ} le moment d'inertie du solide par rapport à l'axe Δ :

$$J_{\Delta} = \iiint (\vec{u} \wedge \overrightarrow{OM})^2 dm = \iiint HM^2 dm \quad (2.34)$$

6.3 Théorème du moment cinétique pour les solides

$$J_{\Delta} \frac{d\omega}{dt} = \sum \mathcal{M}_{\Delta}(\vec{F}_{ext}) \quad (2.35)$$

$$E_c(S) = \frac{1}{2} J_{\Delta} \omega^2 \quad (2.36)$$

7 Interaction de deux points matériels

7.1 Masse réduite

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (2.37)$$

7.2 Choc de 2 points matériels

Un choc est une interaction de faible durée entre particules provoquant une modification de la vitesse des différents corps. La quantité de mouvement totale du système se conserve :

$$m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 = m_1 \vec{v}'_1 + m_2 \vec{v}'_2$$

Pour un choc parfaitement élastique, il y a conservation de l'énergie totale (dont l'énergie cinétique), de la charge électrique totale et du moment cinétique totale. Pour un choc inélastique, il y aura des pertes thermiques (et donc pas de conservation de l'énergie cinétique...).

8 Mécanique en référentiel non-galiléen

8.1 Formule de dérivation composée

$$\left(\frac{d\vec{A}}{dt} \right)_{\mathcal{R}'} = \overrightarrow{\Omega_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}}} \wedge \vec{A} \quad (2.38)$$

Si \mathcal{R}' est en translation par rapport à \mathcal{R} , son mouvement relatif est décrit par :

- Une rotation nulle $\overrightarrow{\Omega_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}}} = \vec{0}$;
- La vitesse de n'importe lequel de ses points.

8.2 Lois de composition

Loi de composition des vitesses :

$$\vec{v}_{\mathcal{R}}(M) = \vec{v}_{\mathcal{R}'}(M) + \underbrace{\vec{v}_{\mathcal{R}}(O') + \overrightarrow{\Omega_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}} \wedge O'M}}_{\text{Vitesse d'entraînement}} \quad (2.39)$$

Loi de composition des accélérations :

$$\vec{a}_e = \vec{a}_{\mathcal{R}}(O') + \frac{d\vec{\Omega}}{dt} \wedge \overrightarrow{O'M} + \overrightarrow{\Omega_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}}} \wedge (\overrightarrow{\Omega_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}}} \wedge \overrightarrow{O'M}) \quad (2.40)$$

Accélération de Coriolis :

$$\vec{a}_c = 2\overrightarrow{\Omega_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}}} \wedge \vec{v}_{\mathcal{R}'}(M) \quad (2.41)$$

On a alors :

$$\vec{a}_{\mathcal{R}}(M) = \vec{a}_{\mathcal{R}'}(M) + \vec{a}_e + \vec{a}_c \quad (2.42)$$

Dans le cas d'une translation : $\vec{a}_c = 0$.

Dans le cas d'une rotation : $\vec{v}_e = \overrightarrow{\Omega_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}}} \wedge \overrightarrow{HM}$ et $\vec{a}_e = -\omega^2 \overrightarrow{HM}$.

8.3 Dynamique en référentiel non-galiléens

$$m \vec{a}_{\mathcal{R}'}(M) = \sum \vec{F} \underbrace{-m \vec{a}_e}_{\vec{f}_{ie}} \underbrace{-m \vec{a}_c}_{\vec{f}_{ie}} \quad (2.43)$$

Attention : La force de Coriolis ne travaille pas.

Ondes

1 Oscillateurs harmoniques

L'équation aux amplitudes d'un oscillateur harmonique est :

$$X(t) = X_m \cos(\omega t + \Phi) \quad (3.1)$$

1.1 Grandeurs caractéristiques

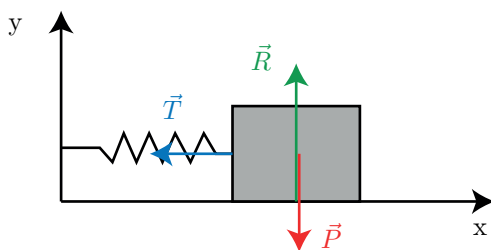
- Amplitude : X_m
- Période : T en s

$$T = \frac{2\pi}{\omega} \quad (3.2)$$

- Pulsation : ω en $rad.s^{-1}$
- Phase : $\omega t + \Phi$ en rad
- Phase à l'origine : Φ en rad
- Fréquence : ν en s^{-1}

$$\nu = \frac{1}{T} = \frac{\omega}{2\pi} \quad (3.3)$$

1.2 Système Masse-Ressort



PFD à {Masse} selon \vec{u}_x :

$$\begin{aligned} m\vec{a} &= \vec{P} + \vec{R} + \vec{T} \\ \Leftrightarrow m\ddot{x} &= 0 + 0 - kx \\ \Leftrightarrow \ddot{x} + \frac{k}{m}x &= 0 \end{aligned}$$

Équation différentielle linéaire du second ordre sans second membre.

La solution s'écrit sous la forme d'une onde sinusoïdale :

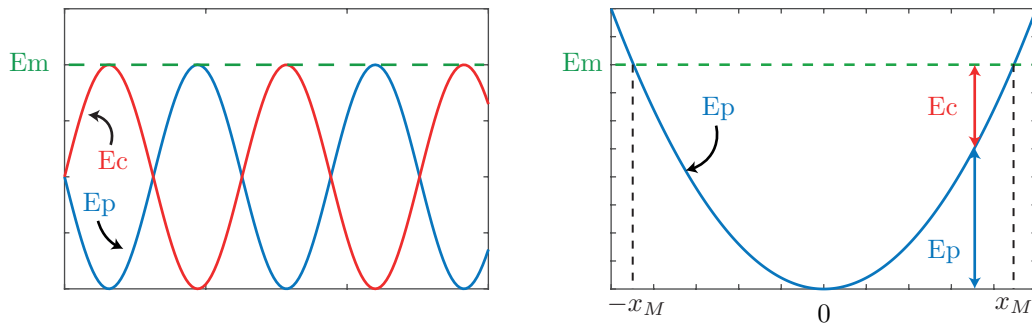
$$x(t) = A \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t + \Phi\right)$$

En mesurant expérimentalement la période des oscillations, on peut déduire la constante de raideur :

$$\omega_0^2 = \frac{k}{m}$$

Aspect énergétique :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad ; \quad E_p = \frac{1}{2}kx^2$$



1.3 Système Masse-ressort amorti

L'amortissement est dû à la présence d'une **force de frottement fluide** t.q. $f = \eta \dot{x}$. L'énergie mécanique ne se conserve pas. L'équation différentielle fait apparaître un terme en dérivée première :

$$\ddot{x} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \tag{3.4}$$

Équation différentielle linéaire du second ordre sans second membre.

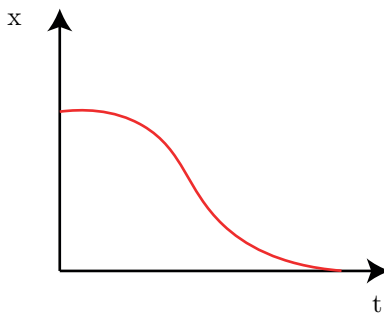
avec : $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ et $Q = \frac{\omega_0 m}{\eta}$.

L'équation caractéristique est :

$$X^2 + \frac{\omega_0}{Q} X + \omega_0^2 = 0$$

$$\Delta = \omega_0^2 \left(\frac{1}{Q^2} - 4 \right)$$

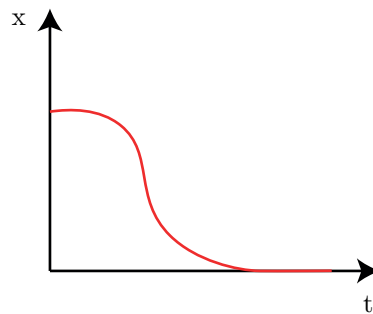
3 régimes possibles selon le déterminant de l'équation caractéristique :



$$\Delta > 0$$

Régime aperiodique

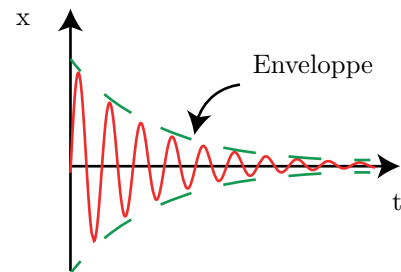
$$x(t) = Ae^{r_1 t} + Be^{r_2 t}$$



$$\Delta = 0$$

Régime critique

$$x(t) = (At + B)e^{rt}$$

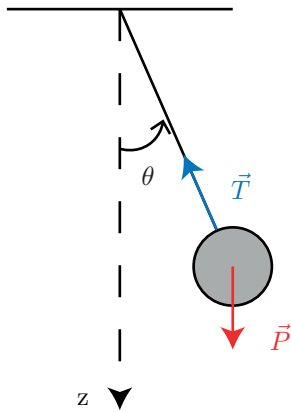


$$\Delta < 0$$

Régime pseudo-périodique

$$x(t) = e^{-\alpha t} (A \cos(r_1 t) + B \sin(r_2 t))$$

1.4 Pendule



$$\ddot{\theta} + \frac{g}{l} \sin(\theta) = 0$$

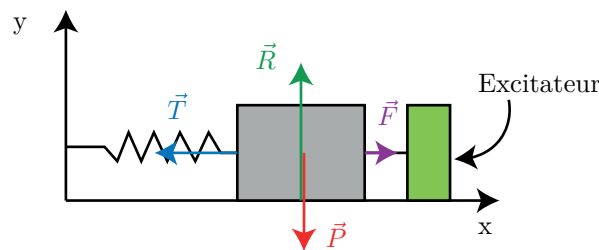
Attention : L'équation différentielle est ici non-linéaire. On utilise alors l'**approximation des petits angles** :

$$\cos \theta \simeq 1$$

$$\sin \theta \simeq \theta \rightarrow \ddot{\theta} + \frac{g}{l} \theta = 0$$

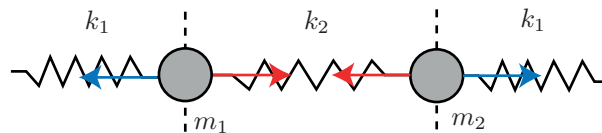
$$\tan \theta \simeq \theta$$

2 Oscillations forcées



Pour entrer en résonance, on impose grâce à l'excitateur une fréquence f_0 .

3 Oscillations couplées



$$\begin{aligned} m_1 \ddot{x}_1 &= -k_1 x_1 - k_2 (x_1 - x_2) \\ m_2 \ddot{x}_2 &= -k_2 x_2 - k_1 (x_2 - x_1) \end{aligned} \tag{3.5}$$

3.1 Modes propres

Les modes propres correspondent à la vibration de tous les points du système à une fréquence donnée. Ici il y en a deux : en phase et en opposition de phase (*resp.* ω_1 et ω_2).

4 Équation de d'Alembert

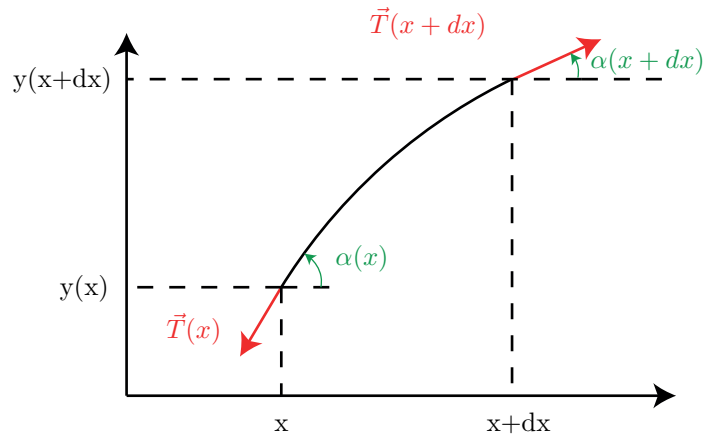
L'équation de d'Alembert décrit la propagation de l'onde. Elle est aussi appelée **équation d'onde**.

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = 0 \tag{3.6}$$

4.1 Types d'ondes

- **Ondes transversales** : la vibration évolue orthogonalement au sens de propagation de l'onde.
- **Ondes longitudinales** : la vibration évolue dans le même sens que la propagation de l'onde.

4.2 Équation d'onde transverse

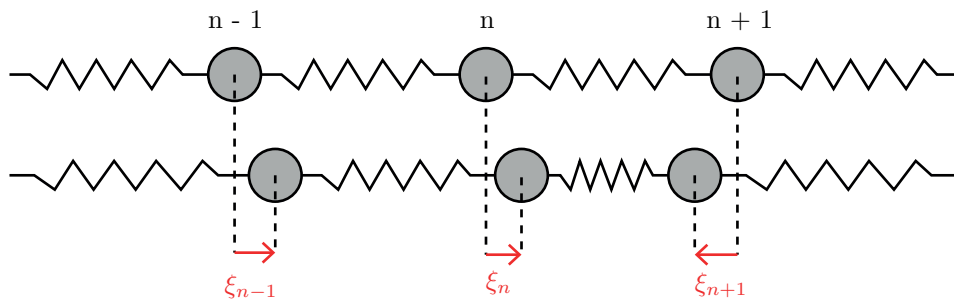


$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0 \tag{3.7}$$

avec : $c = \sqrt{\frac{T_0}{\mu}}$, T_0 la force de tension, μ la masse linéique.

L'équation de propagation se retrouve en utilisant un **développement de Taylor** à l'ordre 1.

4.3 Équation d'onde longitudinale



$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = 0 \tag{3.8}$$

avec : $c = d\sqrt{\frac{K}{m}}$, d la distance entre deux masses, K la constante de raideur des ressorts, m la masse.

L'équation de propagation se retrouve en utilisant un **développement de Taylor** à l'ordre 2 (approximation des milieux continus).

4.4 Ondes sonores dans les fluides

Approximation acoustique :

- Petites perturbations;

- Fluide parfait caractérisé par un champ de pression, un champ de masse volumique et un champ de vitesse ;
- Fluide faiblement compressible.

Coefficient de compressibilité isentropique :

$$\chi_S = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_S \tag{3.9}$$

Équations locales :

Équation d'Euler :

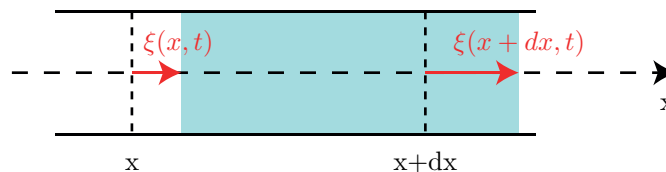
$$\mu_0 \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = -\overrightarrow{\text{grad}} P_1 \tag{3.10}$$

Attention : $\frac{d\vec{u}}{dt} = (\vec{u} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{u} + \frac{\partial \vec{u}}{\partial t}$

Équation de conservation de la masse :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu}{\partial t} + \text{div } \mu \vec{v} &= 0 \\ \Leftrightarrow \chi_S \frac{\partial P_1}{\partial t} + \text{div } \vec{v}_1 &= 0 \end{aligned}$$

Équation de propagation :



$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0 \tag{3.11}$$

avec : $c = \sqrt{\frac{1}{\mu_0 \chi_S}}$, μ_0 masse volumique au repos, χ_S le coefficient de compressibilité isentropique.

Impédance acoustique :

Par passage en complexes, on a :

$$\begin{aligned} \mu_0 j \omega \vec{v}_1 &= j \vec{k} p_1 \\ \Leftrightarrow \mu_0 \omega v_1 &= \pm k p_1 \\ \Leftrightarrow p_1 &= \pm \mu_0 c v_1 \end{aligned}$$

On définit l'impédance acoustique comme :

$$Z = \mu_0 c \tag{3.12}$$

Acoustique :

Fréquence du fondamental : f_0

Fréquence des harmoniques : $f_n = n f_0$

Fréquences audibles : 20 Hz à 20 kHz

Niveau sonore :

$$L = I_{dB} = 10 \log \frac{I}{I_0} \tag{3.13}$$

avec : L le niveau sonore (dB), I l'intensité sonore ($W.m^{-2}$) et $I_0 = 10^{-12} W.m^{-2}$.

5 Solutions de l'équation de d'Alembert

5.1 Ondes progressives

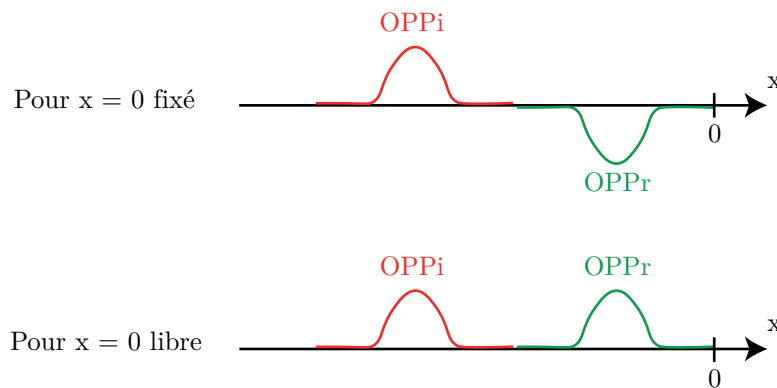
$$s(x, t) = \underbrace{f_1(x - ct)}_{\text{onde progressive}} + \underbrace{f_2(x + ct)}_{\text{onde "régressive"}} \quad (3.14)$$

C'est une propagation sans déformation. On peut exprimer deux vitesses (*resp.* **vitesse de phase** et **vitesse de groupe**) :

$$v_\phi = \frac{\omega}{k} \quad (3.15)$$

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \quad (3.16)$$

Réflexion et transmission d'une OPP, deux cas se présentent ici :



Dans le premier cas, on pose comme conditions aux limites : $y_i(0, t) + y_r(0, t) = 0$.

Dans le second cas, on utilise la dérivée : $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)(0, t) = 0$.

Coefficients de réflexion et de transmission :

$$r = \frac{y_r}{y_i} \quad t = \frac{y_t}{y_i} \quad (3.17)$$

5.2 Ondes progressives harmonique (OPPH)

$$s(x, t) = A \cos(\omega t - kx) \quad (3.18)$$

k est le **vecteur d'onde**. On déduit la **relation de dispersion** t.q. :

$$k = \frac{\omega}{c} \quad (3.19)$$

Un milieu est dit dispersif lorsque la célérité dépend de la fréquence.

La période spatiale s'exprime comme :

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad (3.20)$$

La période temporelle s'exprime comme :

$$T = \frac{2\pi}{\omega} \quad (3.21)$$

5.3 Ondes stationnaires

$$s(x, t) = f(x)g(t) \tag{3.22}$$

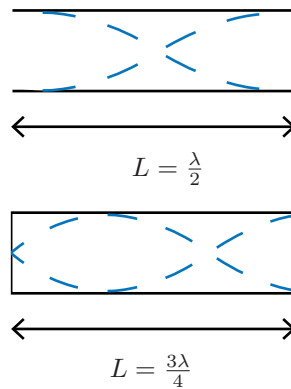
Il s'agit d'une onde qui ne se propage pas. Les dépendances en temps et en espace sont séparées.

On a apparition de ventres et de nœuds :

- Pour des interférences constructives, on a un **ventre**. Deux ventres sont espacés de $\frac{\lambda}{2}$.
- Pour des interférences destructives, on a un **nœud**. Un ventre et un nœud sont espacés de $\frac{\lambda}{4}$.

Exemple : Tubes à ondes

On a un ventre au niveau d'une ouverture et un nœud au niveau des parois.



Dans le cas où les deux extrémités sont ouvertes, on a :

$$L = \frac{n\lambda}{2} \text{ et } f_n = \frac{nv}{2L} \tag{3.23}$$

Avec une extrémité fermé, l'équation devient :

$$L = \frac{n\lambda}{4} \text{ et } f_n = \frac{(2n + 1)v}{4L} \tag{3.24}$$

Optique

La lumière est une **onde électromagnétique**. Sa vitesse de propagation dépend du milieu de propagation (dans le vide : $c \simeq 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$).

1 Optique géométrique

L'optique géométrique est applicable pour de petites longueurs d'onde face à la taille caractéristique des objets considérés : $\lambda \ll L$.

1.1 Indice optique

$$n = \frac{c}{v} \quad (4.1)$$

avec : c la célérité de la lumière dans le vide, v la célérité de la lumière dans le milieu.

Milieu	Indice
Air	$n \simeq 1$
Eau	$n \simeq 1.33$
Verre	$n \simeq 1.5$

Formule de Cauchy : l'indice peut varier en fonction de la longueur d'onde.

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (4.2)$$

On aura ainsi : $n_R < n_B$. Le bleu est alors plus dévié que le rouge. Cette écart est à l'origine des aberrations chromatiques.

1.2 Principe de Fermat

La lumière se propage d'un point A à un point B sur des trajectoires t.q. la durée du parcours soit localement minimale.

Conséquences :

- Dans les milieux homogènes, la lumière se propage en ligne droite ;
- Le trajet suivi par la lumière ne dépend pas du sens de parcours.

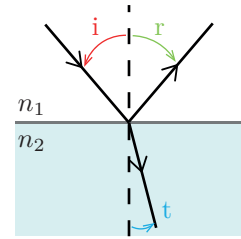
1.3 Lois de Descartes

En réflexion :

$$i = -r \quad (4.3)$$

En réfraction :

$$n_1 \sin(i) = n_2 \sin(t) \quad (4.4)$$



Attention : Les rayons réfléchis et réfractés appartiennent au plan d'incidence.

Condition de réflexion totale :

Si on passe d'un milieu plus réfringent à un milieu moins réfringent (*Ex.* plexiglas vers air), alors :

$$i_{1,lim} = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (4.5)$$

Angle limite de réfraction :

Si on passe d'un milieu plus réfringent à un milieu moins réfringent (*Ex.* air vers plexiglas), alors :

$$i_{2,max} = \arcsin\left(\frac{n_1}{n_2}\right) \quad (4.6)$$

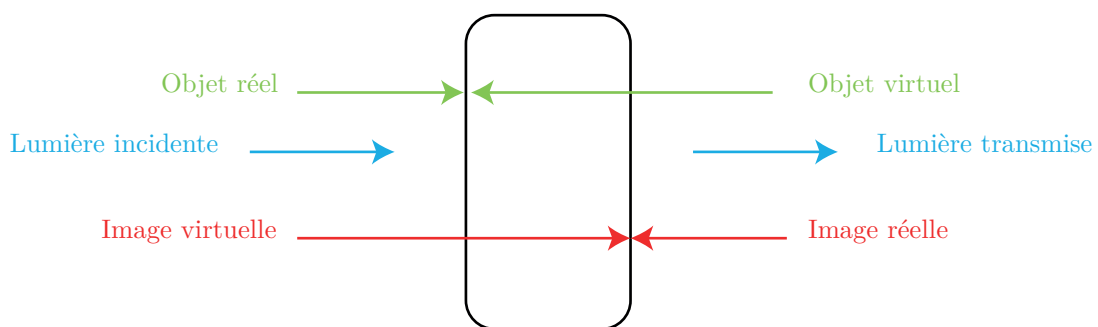
1.4 Formation d'images

- Système dioptrique : composé de dioptries (réfraction).
- Système catoptrique : composé de miroirs (réflexion).
- Système catadioptrique : composé de dioptries et miroirs.

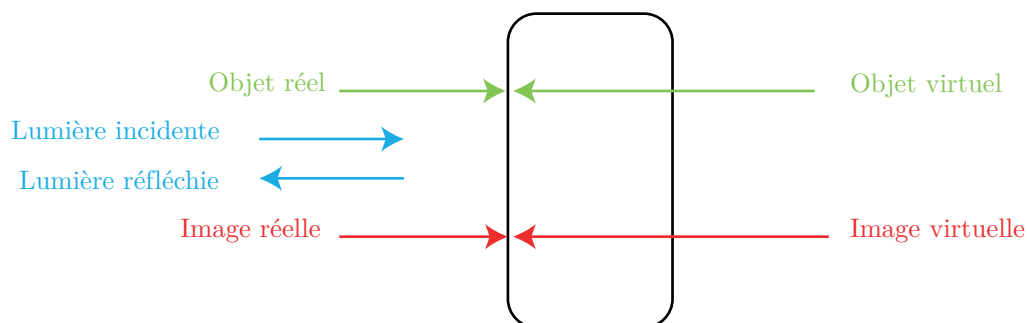
Stigmatisme : Un système est dit stigmatique si un rayon issu d'un point A passant par le système ressort en passant par un unique point image A'.

Aplanétisme : Il y a aplanétisme rigoureux si l'image d'un objet étendu $AB \perp \Delta$ est elle-même $\perp \Delta$.

Système en transmission :



Système en réflexion :



Un rayon lumineux incident parallèle à l'axe optique passant par un système optique ressortira "en coupant" l'axe optique en F' (**foyer image**). Le plan perpendiculaire à Δ passant par F' est appelé **plan focal image**.

Des rayons arrivant parallèles entre eux (non parallèles à l'axe optique) ressortiront en se coupant en un point du plan focal image appelé **foyer secondaire image**.

Tous rayons issus du **foyer objet** traversant le système optique ressortiront parallèles à Δ . Le plan perpendiculaire à Δ et passant par F est appelé **plan focal objet**.

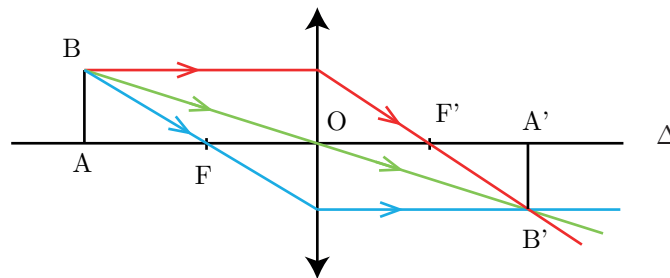
1.5 Les lentilles minces dans l'approximation de Gauss

Les lentilles dites "minces" possèdent une faible épaisseur par rapport à leur rayon de courbure.

Approximation de Gauss : Les rayons lumineux sont considérés avec un angle d'incidence très faible par rapport à l'axe optique (ils sont dits paraxiaux). On les considère de plus comme étant proches de l'axe optique.

On pourra alors considérer un stigmatisme rigoureux.

Relation de conjugaison et de grandissement :



$$\begin{aligned} \frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} &= \frac{1}{f'} \\ \frac{A'B'}{AB} &= \frac{OA'}{OA} = \gamma \end{aligned} \tag{4.7}$$

γ est appelé **grandissement transversal**.

Attention : À ne pas confondre avec grossissement.

On exprime la **vergence** comme :

$$V = \frac{1}{f'} \tag{4.8}$$

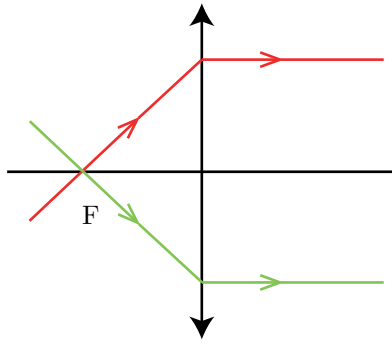
Pour un dioptre sphérique, la vergence s'exprime comme :

$$V = \frac{n_2 - n_1}{R} \tag{4.9}$$

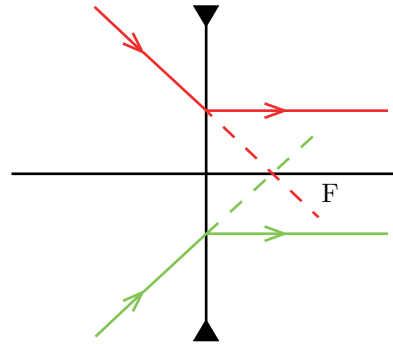
Si $n_1 < n_2$, le foyer image sera virtuel.

Si $n_2 < n_1$, le foyer image sera réel.

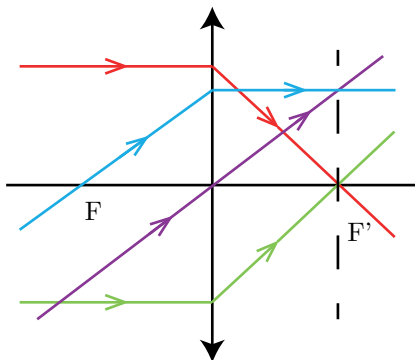
Foyers objet et image :



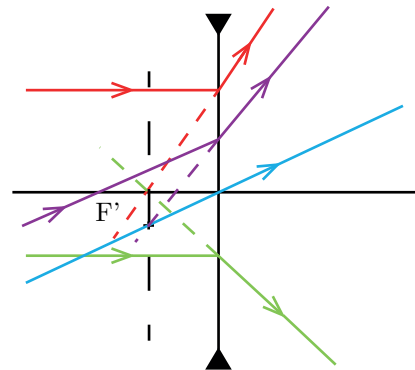
Foyer Objet pour une lentille convergente



Foyer Objet pour une lentille divergente



Foyer Image pour une lentille convergente



Foyer Image pour une lentille divergente

1.6 Les instruments optiques

L'oeil

Au repos, l'oeil voit net des objets situés à l'infini. Le foyer image du cristallin est sur la rétine lorsque l'oeil est au repos.

Il possède une distance minimale d'accommodation appelée **punctum proximum** ($dm \simeq 25 \text{ cm}$). Sa distance maximale, le **punctum remotum**, est situé à l'infini.

Le **grossissement** s'exprime comme :

$$G = \frac{\theta'}{\theta} \quad (4.10)$$

Attention : Pour des instruments dont l'objet et l'image sont situés à l'infini (afocal), le grossissement est égal au grandissement angulaire.

La **puissance de l'instrument** (qui s'exprime en dioptries) s'écrit :

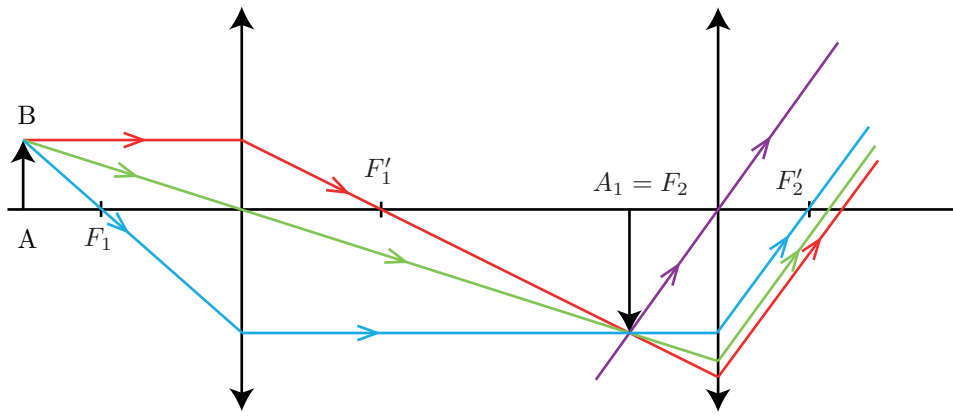
$$p = \frac{\alpha}{AB} \quad (4.11)$$

Elle est utilisée pour caractériser les instruments d'optique à observer un objet rapproché (microscopes, loupes...).

Association de lentilles : on somme les vergences. Cela permet d'éviter les aberrations chromatiques.

La lunette de visée

Elle est constituée de deux lentilles convergentes (lentille objectif et lentille oculaire). L'objectif est que les faisceaux sortants de la lunette soient parallèles entre eux.

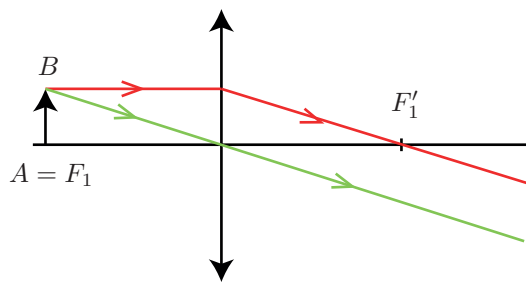


La lunette astronomique fonctionne sur le même principe, sauf que les rayons incidents proviennent parallèles entre eux. C'est un système dit **afocal**.

Un système afocal est donc un système qui d'un objet à l'infini donne une image à l'infini.

La loupe

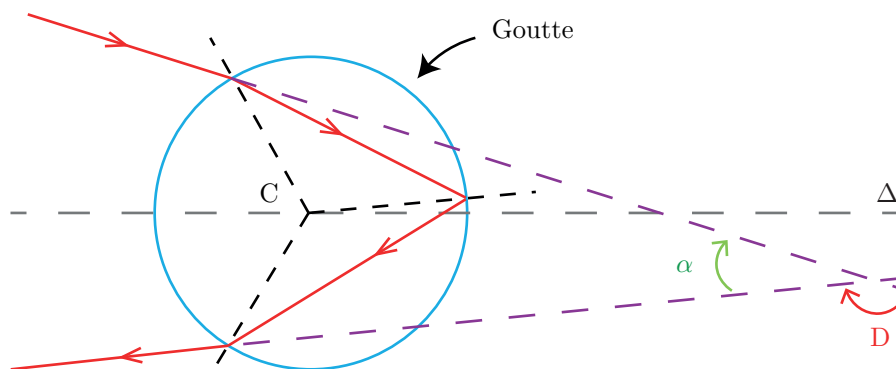
Elle est constituée d'une simple lentille convergente.



Attention : L'objet est situé après le foyer objet. L'image est donc virtuelle !

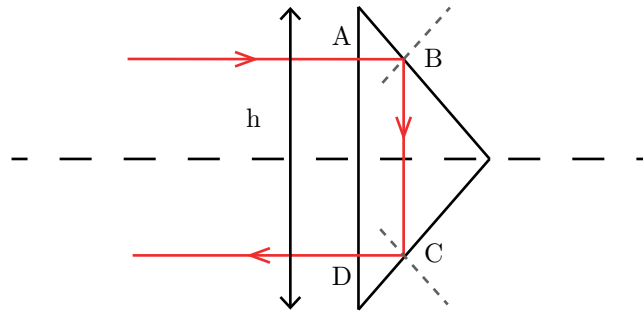
1.7 Quelques exemples importants

L'arc-en-ciel



D est l'angle de déviation. Pour l'arc-en-ciel, on a : $\alpha \simeq 40^\circ$.

Le prisme "toit"

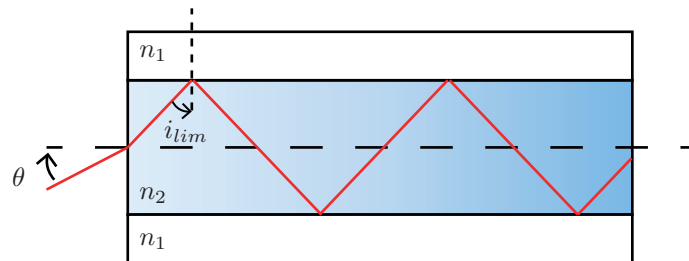


On a la relation :

$$h = \overline{AB} + \overline{BC} + \overline{CD}$$

Les systèmes de prismes sont utilisés dans les systèmes de redressement d'images (jumelles).

La fibre optique



On appelle **ouverture numérique** l'angle maximal que peut avoir le rayon par rapport à l'axe de la fibre pour pouvoir se propager. On a alors :

$$\begin{aligned} \sin\theta &= n_1 \cos i_{lim} \\ &= n_1 \sqrt{1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2} \\ &= \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \end{aligned}$$

2 Modèle scalaire des ondes lumineuses

Une onde lumineuse est une onde électromagnétique : $\lambda_0 \in [400 \text{ nm}; 800 \text{ nm}]$.

On peut y associer une grandeur scalaire en un point M, en un temps t, créé par une source monochromatique :

$$\begin{aligned} s(M, t) &= s_0(M) \cos(\omega t - \varphi(M)) \\ \Leftrightarrow \underline{s}(M) &= \underline{s}_0(M) e^{j\omega t} \end{aligned}$$

2.1 Loi de Malus

Surface d'onde \equiv ensemble de points M tels que $\phi(M) = cte$.

Les surfaces d'onde sont donc orthogonales aux rayons lumineux.

2.2 Déphasage et chemin optique

$$\begin{aligned} \frac{c}{n} &= \frac{dl}{dt} \\ \Leftrightarrow dt &= \frac{ndl}{c} \\ \Leftrightarrow \Delta t_{M_1 \rightarrow M_2} &= \int_{M_1}^{M_2} \frac{ndl}{c} \end{aligned}$$

Soit une source monochromatique : $s(M, t) = s_0(M) \cos(\underbrace{\omega t - \varphi(M)}_{\phi(M)})$.

On a :

$$\begin{aligned} \phi(M_1, t) &= \phi(M_2, t + \Delta t) \\ \Leftrightarrow \omega t - \varphi(M_1) &= \omega(t + \Delta t) - \varphi(M_2) \\ \Leftrightarrow \varphi(M_2) - \varphi(M_1) &= \omega \Delta t_{M_1 \rightarrow M_2} \end{aligned}$$

$$\Delta \varphi_{M_1 \rightarrow M_2} = \frac{2\pi}{\lambda_0}(M_1 M_2) \tag{4.12}$$

$M_1 M_2$ est appelé **chemin optique**.

Les chemins optiques sont additifs : $(M_1 M_3) = (M_1 M_2) + (M_2 M_3)$.

Attention : Penser à faire $+\frac{\lambda_0}{2}$ s'il y a réflexion sur un milieu plus réfringent ou passage par un point de convergence.

2.3 Intensité lumineuse

$$I(M) = K \langle s^2(M, t) \rangle \tag{4.13}$$

En complexes :

$$I(M) \propto \underline{s}(M) \times \underline{s}^*(M) \tag{4.14}$$

On étudie le champ électrique car l'oeil détecte les variations de \vec{E} t.q. : $I \propto \langle E^2 \rangle$. L'oeil est un **récepteur quadratique**.

3 Phénomène de diffraction

L'écart angulaire se retrouve par la formule :

$$\theta = \frac{\lambda}{a} \tag{4.15}$$

L'onde est diffracté à la même fréquence et la même longueur d'onde que l'onde incidente.

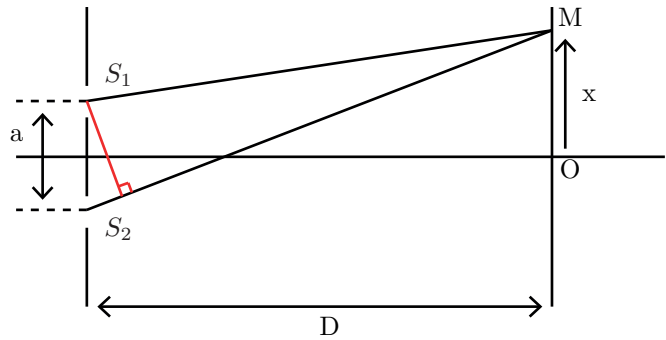
4 Interférences à deux ondes

4.1 Conditions d'interférence

Considérons deux sources :

$$s_1(M, t) = s_{01}(M) \cos(\omega t - \underbrace{\varphi_1(M)}_{\phi_1(M)})$$

$$s_2(M, t) = s_{02}(M) \cos(\omega t - \underbrace{\varphi_2(M)}_{\phi_2(M)})$$



$$I(M) = K s_{01}^2 \langle \cos^2 \phi_1(M) \rangle + K s_{02}^2 \langle \cos^2 \phi_2(M) \rangle + 2K s_{01} s_{02} \langle \cos(\omega t - \varphi_1(M)) \cos(\omega t - \varphi_2(M)) \rangle$$

$$\Leftrightarrow I(M) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \Delta\varphi_{M_1 \rightarrow M_2}$$

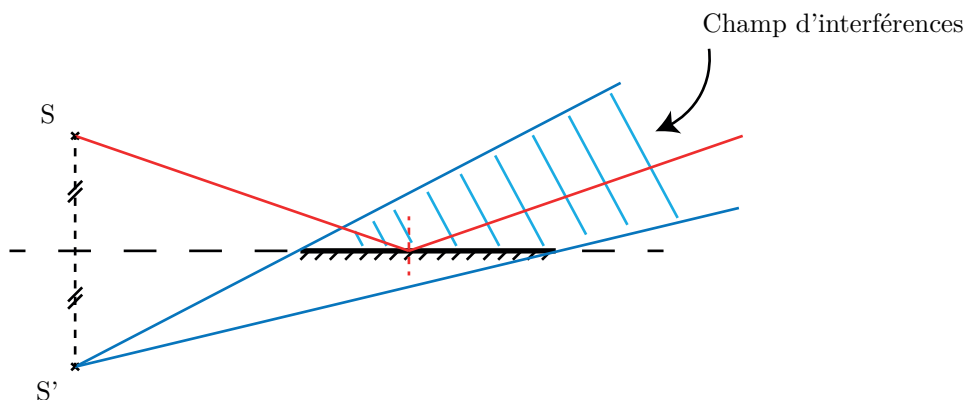
Plusieurs conditions :

- Si $\omega_1 \neq \omega_2 \Rightarrow I = I_1 + I_2$: il n'y a **pas d'interférences si les pulsations sont différentes**.
- Les sources doivent être **cohérentes**, pour des sources incohérentes, on a : $\langle \cos \Delta\varphi_{M_1 \rightarrow M_2} \rangle = 0$.
- La différence de temps entre les deux voies doit être inférieure à la **durée d'un train d'onde** :

$$\delta(M) < c\tau_C = l_C \equiv \text{longueur de cohérence}$$

4.2 Champ d'interférences

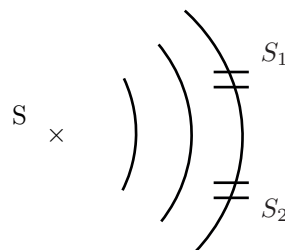
Exemple : Le miroir de Lloyd



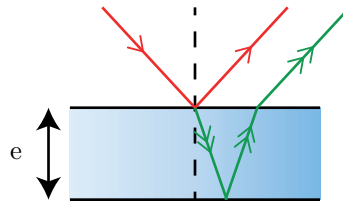
Ici, un champ d'interférence apparaît. Le système est alors analogue au montage des trous de Young. Mais contrairement à ce dernier, on s'affranchit du phénomène de diffraction !

4.3 Dispositifs interférentiels

Il existe des dispositifs interférentiels à **division du front d'onde** :



Il existe aussi des dispositifs interférentiels à **division d'amplitude** :



4.4 Notion de contraste et d'éclairement

L'éclairement (ou intensité lumineuse) est la puissance reçue par unité de surface et moyennée dans le temps.

$$C = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \tag{4.16}$$

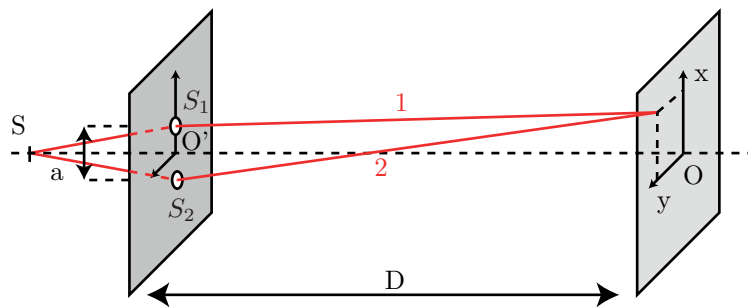
En "jouant" sur la phase, on a :

$$\begin{aligned} I_{max} &= I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \\ I_{min} &= I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1 I_2} \end{aligned}$$

On a alors :

$$C = \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2} \tag{4.17}$$

5 Trous de Young



$$\begin{aligned} \delta(M) &= (SM)_2 - (SM)_1 \\ &= n(\underbrace{SS_2 - SS_1}_{\text{si S sur l'axe, } = 0}) + n(S_2M - S_1M) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_2M &= \sqrt{\left(x + \frac{a}{2}\right)^2 + y^2 + D^2} \\ &= D\sqrt{1 + \left(\frac{x + \frac{a}{2}}{D}\right)^2 + \left(\frac{y}{D}\right)^2} \\ &= D\left(1 + \frac{1}{2}\left(\frac{x + \frac{a}{2}}{D}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{y}{D}\right)^2\right) \text{ car } D \gg x, y, a \end{aligned}$$

$$\delta(M) = \frac{na}{D}x \tag{4.18}$$

$$\Delta\varphi = \pm 2\pi \frac{\delta}{\lambda_0} \tag{4.19}$$

Cette relation se retrouve avec kx : $\omega\Delta t = kx_1 - kx_2 = \dots$

L'ordre d'interférence permet de déterminer si l'on est sur une frange lumineuse ou sombre :

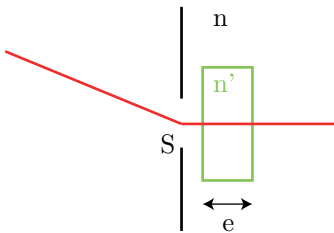
$$p = \frac{\delta}{\lambda_0} \tag{4.20}$$

- Si $p = m + \frac{1}{2}, \forall m \in \mathbb{R}$, on est sur une frange sombre.
- Si $p = m, \forall m \in \mathbb{R}$, on est sur une frange lumineuse.

L'interfrange s'exprime comme :

$$i = \frac{\lambda_0 D}{na} \tag{4.21}$$

On peut ajouter une lame à faces parallèles :

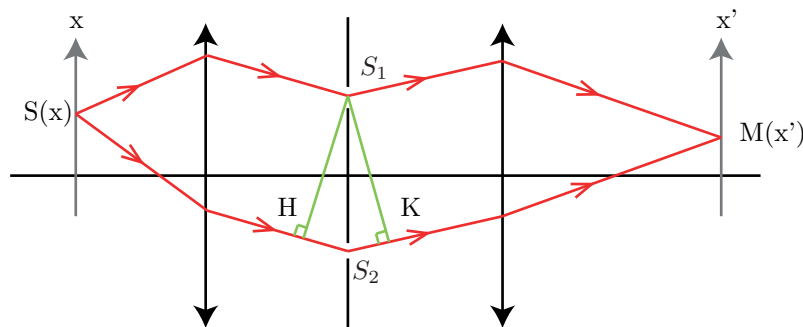


(SM_2) varie de $(n' - n)e$. La différence de marche devient :

$$\delta'(M) = \frac{na}{D}x + (n' - n)e$$

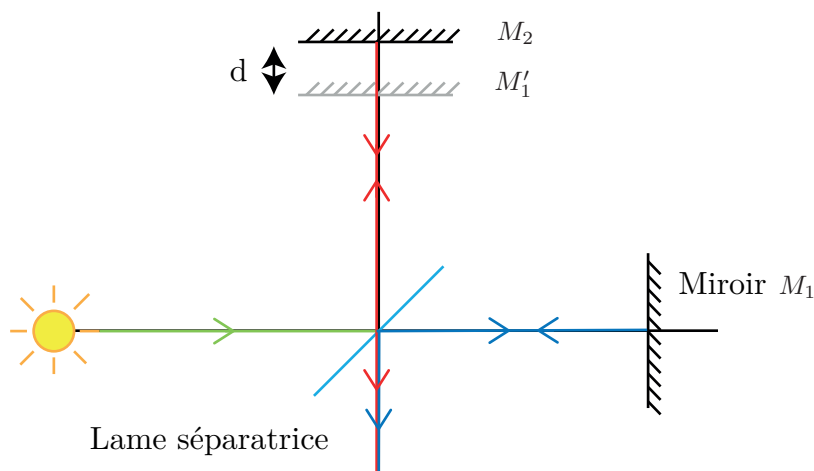
6 Montage de Fraunhofer

$$\delta(M) = \frac{na x}{f'} + \frac{na x_S}{f'_0} \tag{4.22}$$



7 Michelson

L'interféromètre de Michelson produit des interférences par division d'amplitude.



Dans la configuration en lame d'air, pour un inclinaison par rapport à la normale i , on a :

$$\delta = 2d \cos i \tag{4.23}$$

Électrocinétique

1 Notions de base

1.1 Le courant

Le courant est le déplacement d'ensemble de particules chargées électriquement. Son unité est l'Ampère (notée A) :

$$i = \frac{dq}{dt} \quad (5.1)$$

1.2 La tension

La tension entre deux points est la différence de potentiel entre ces deux points. Son unité est le Volt (notée V) :

$$U_{AB} = V_A - V_B \quad (5.2)$$

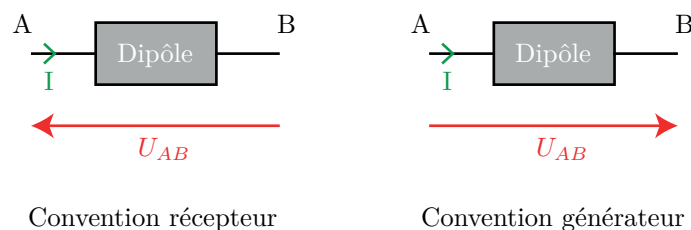
1.3 Approximation des régimes quasi-stationnaires (ARQS)

On est dans l'ARQS si la variation temporelle du courant est suffisamment lente pour que l'on puisse négliger le délai de propagation entre deux points du circuit.

On considérera que l'ARQS est valable lorsque :

$$\frac{L}{c} \ll \frac{1}{f} \Leftrightarrow L \ll \lambda$$

1.4 Conventions



En convention récepteur, on oriente la tension des potentiels faibles vers les potentiels forts d'où $V_A > V_B$.

1.5 Puissance électrique

$$P = u(t).i(t) \quad (5.3)$$

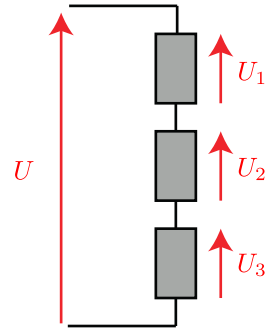
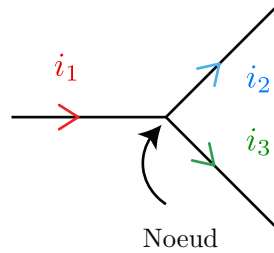
1.6 Analogies...

Un **courant** est un débit de charges.

L'**énergie** caractérise le changement d'un système. Son unité est le Joule (notée J).

La **puissance** est la vitesse à laquelle s'échange l'énergie. Son unité est le Watt (notée W).

2 Lois de Kirchhoff



2.1 Loi des nœuds

Cette loi traduit la **conservation de la charge électrique**.

$$i_1 = i_2 + i_3 \quad (5.4)$$

La somme algébrique des courants qui convergent vers un nœud est nulle.

2.2 Loi des mailles

La somme algébrique des tensions aux bornes des branches d'une maille (orientée) est nulle.

$$U = U_1 + U_2 + U_3 \quad (5.5)$$

3 Propriétés des dipôles

3.1 Résistance

$$U(t) = R.i(t) \quad (5.6)$$

3.2 Condensateur

$$i(t) = C \frac{du_C}{dt}(t) \quad (5.7)$$

Le condensateur n'est intéressant qu'en régime variable ($u_c = cte$ en régime permanent). L'énergie emmagasinée est :

$$E_C = \frac{1}{2} C u^2 \quad (5.8)$$

Le transfert d'énergie ne pouvant pas se faire instantanément, la tension aux bornes du condensateur est continue au cours du temps.

3.3 Bobine

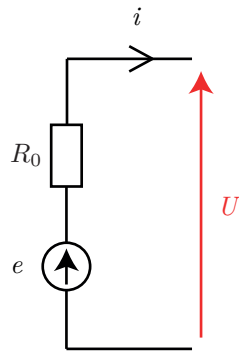
$$u_L(t) = L \frac{di}{dt}(t) \quad (5.9)$$

La bobine n'est intéressante qu'en régime variable (lorsque i varie). L'énergie emmagasinée est :

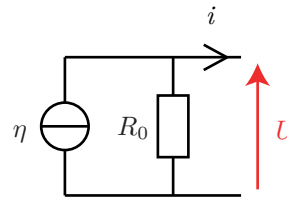
$$E_L = \frac{1}{2} L i^2 \quad (5.10)$$

Le transfert d'énergie ne pouvant pas se faire instantanément, l'intensité aux bornes de la bobine est continue au cours du temps.

4 Théorèmes en régime continu



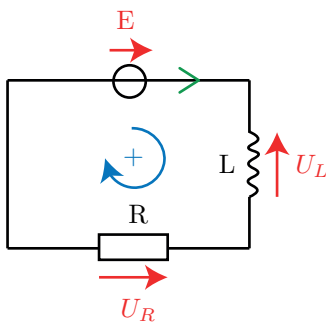
Modèle de Thévenin
 $U = e - R_0 i$



Modèle de Norton
 $i = \eta - \frac{U}{R_0}$

5 Régimes transitoires

5.1 Circuit RL

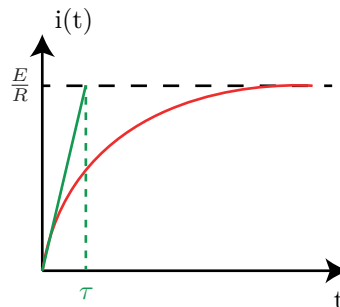


Équation différentielle :

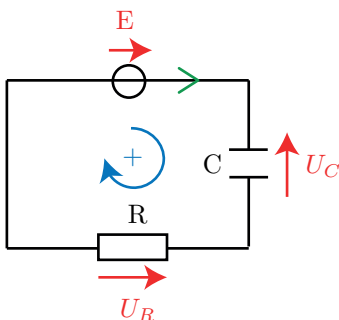
$$\frac{di}{dt} + \frac{R}{L}i = \frac{E}{L}$$

Solution (courant nul à $t = 0s$) :

$$i(t) = \frac{E}{R} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad \text{avec : } \tau = \frac{L}{R}$$



5.2 Circuit RC

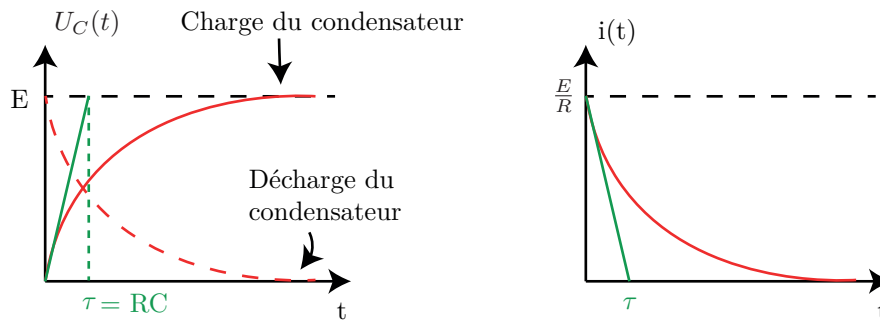


Équation différentielle :

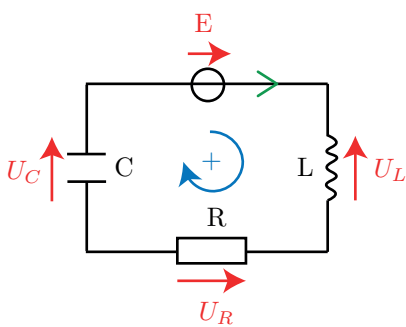
$$\begin{aligned} \frac{di}{dt} + \frac{1}{RC}i &= 0 \\ \frac{du_c}{dt} + \frac{1}{RC}u_c &= \frac{E}{RC} \end{aligned}$$

Solution (tension nulle à $t = 0s$ car le condensateur est non chargé) :

$$i(t) = \frac{E}{R} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad ; \quad u_c(t) = E \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$$



5.3 Circuit RLC

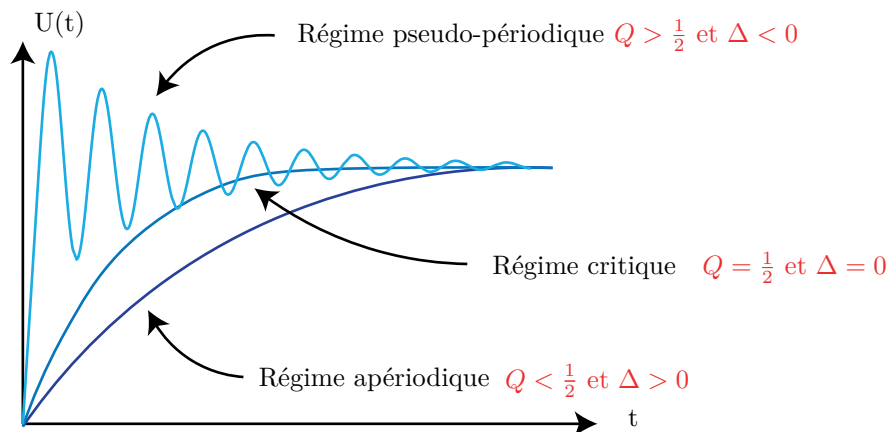


Équation différentielle :

$$\frac{d^2 u_c}{dt^2} + \frac{R}{L} \frac{du_c}{dt} + \frac{1}{LC} = \frac{E}{LC}$$

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad ; \quad Q = \frac{L\omega_0}{R} = \frac{1}{RC\omega_0}$$

3 solutions possibles en fonction du signe du déterminant de l'équation caractéristique :



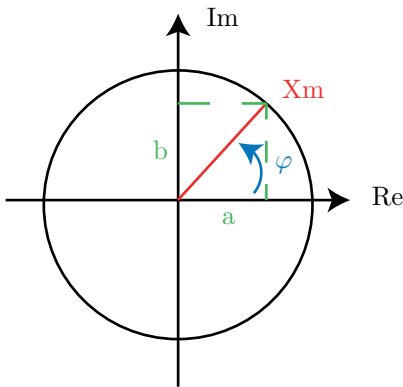
Pour avoir une idée approximative du facteur de qualité, on compte le nombre de pics en régime pseudo-périodique jusqu'à ne plus les distinguer.

Décrément logarithmique :

$$\delta = \ln \left(\frac{U(t)}{U(t+T)} \right) = \frac{\pi}{Q} \tag{5.11}$$

6 Régime sinusoïdal

6.1 Rappels complexes



$$Z = a + jb$$

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2}$$

$$\tan \varphi = \frac{b}{a}$$

$$\Rightarrow \varphi = \arctan \left(\frac{b}{a} \right)$$

Rappel : L'argument d'un imaginaire pur est $\pm \frac{\pi}{2}$.

Dérivées :

$$\frac{d\underline{X}}{dt}(t) \rightarrow j\omega \underline{X}(t)$$

$$\frac{d^2 \underline{X}}{dt^2}(t) \rightarrow -\omega^2 \underline{X}(t)$$

6.2 Impédance

$$\underline{Z} = \frac{u}{i} \tag{5.12}$$

$$\underline{Z}_C = \frac{1}{jC\omega} \quad \underline{Z}_L = jL\omega \quad \underline{Z}_R = R \tag{5.13}$$

Une association en série d'impédances complexes s'écrit comme :

$$\underline{Z}_{eq} = \sum_i \underline{Z}_i$$

Une association en parallèles :

$$\underline{Y} = \frac{1}{\underline{Z}_{eq}} = \sum_i \frac{1}{\underline{Z}_i}$$

6.3 Comportements asymptotiques

Pour étudier le comportement des dipôles, on étudie le comportement des impédances en faisant varier la fréquence...

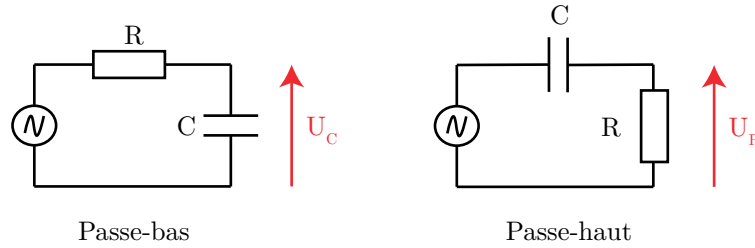
- Une bobine en basse fréquence se comporte comme un interrupteur fermé.
- Une bobine en haute fréquence se comporte comme un interrupteur ouvert.
- Un condensateur en basse fréquence se comporte comme un interrupteur ouvert.
- Un condensateur en haute fréquence se comporte comme un interrupteur fermé.

6.4 Filtres

Fonctions de transfert

$$\underline{H} = \frac{u_s}{u_e} \tag{5.14}$$

Filtres du premier ordre



Prenons l'exemple du circuit RC, la loi des mailles et les relations de constitution nous donnent :

$$\left(R + \frac{1}{jC\omega}\right) \underline{i} = \underline{e} \Rightarrow \underline{i} = \frac{\underline{e}}{\left(R + \frac{1}{jC\omega}\right)}$$

On obtient alors :

$$\underline{u}_c = \frac{1}{jC\omega} \underline{i} = \frac{\underline{e}}{1 + jRC\omega}$$

$$\underline{U}_{c,m} = \frac{E_m}{1 + jRC\omega}$$

Le module et l'argument nous donnent :

$$U_{c,m}(\omega) = \frac{E_m}{\sqrt{1 + (RC\omega)^2}}$$

$$\varphi(\omega) = -\arctan(RC\omega)$$

La fonction de transfert s'écrit :

$$\underline{H}(j\omega) = \frac{\underline{U}_s}{\underline{U}_e} = \frac{1}{1 + jRC\omega} = \frac{1}{1 + j\frac{\omega}{\omega_0}}$$

Pour tracer le **diagramme de Bode**, on calcule le gain :

$$G_{dB} = 20 \log |\underline{H}(j\omega)| \quad (5.15)$$

On se place en TBF et THF pour déterminer les asymptotes :

$$\omega \ll \omega_0 \Rightarrow G_{dB} \simeq 0$$

$$\omega \gg \omega_0 \Rightarrow G_{dB} \simeq -20 \log \frac{\omega}{\omega_0}$$

Les deux asymptotes se coupent pour $\omega = \omega_0$ t.q. :

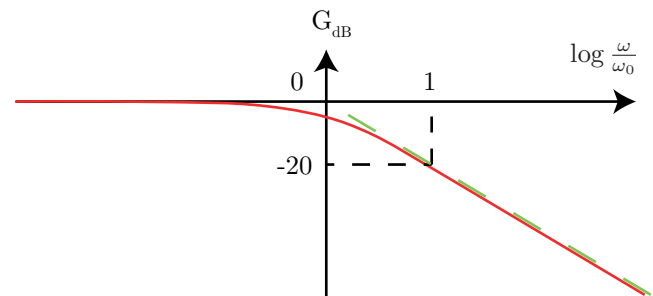
$$|\underline{H}(j\omega)| = \frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow G_{dB} \simeq -3 \text{ dB}$$

La pulsation de coupure à -3 dB est la pulsation t.q. :

$$G_{dB}(\omega_c) = -3 \text{ dB} \quad (5.16)$$

L'argument de la fonction de transfert permet de tracer un **diagramme de phase** :

$$\varphi(\omega) = \arg \underline{H}(j\omega) \quad (5.17)$$

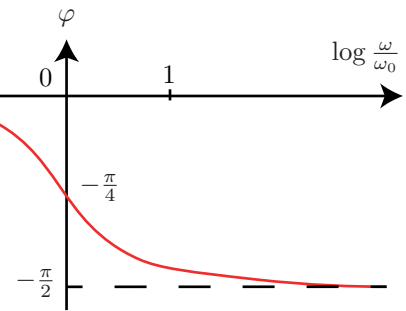


Dans le cas d'un circuit RC, on a :

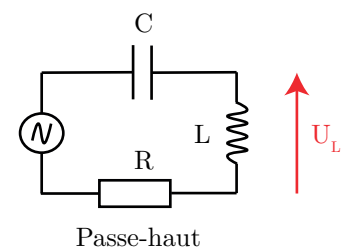
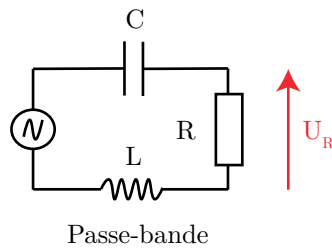
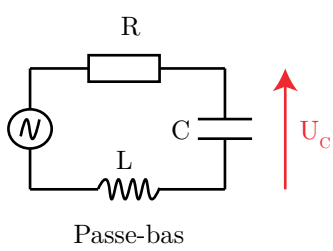
$$\varphi(\omega) = - \arctan \frac{\omega}{\omega_0}$$

On distingue 3 cas :

- Si $\omega \ll \omega_0$ alors $\varphi \simeq 0$.
- Si $\omega \gg \omega_0$ alors $\varphi \simeq -\frac{\pi}{2}$.
- Si $\omega = \omega_0$ alors $\varphi = -\frac{\pi}{4}$.



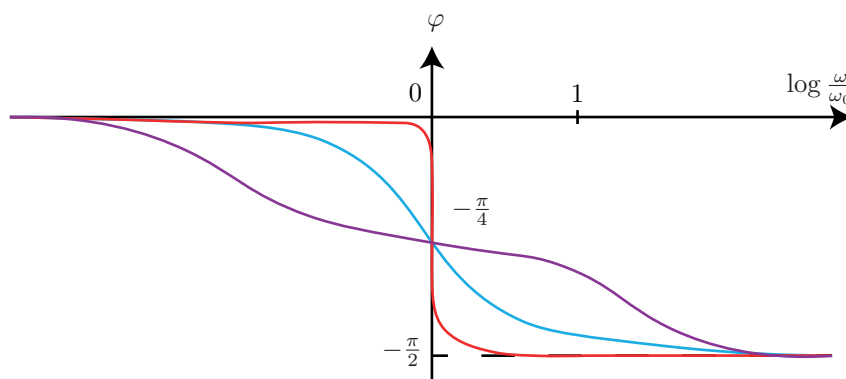
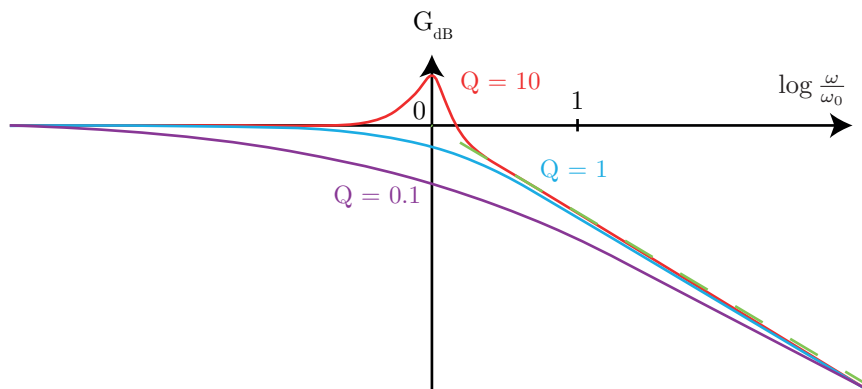
Filtres de second ordre



Pour le premier cas, on a :

$$\underline{H}(j\omega) = \frac{1}{R + jL\omega + \frac{1}{jC\omega}}$$

$$\Leftrightarrow \underline{H}(j\omega) = \frac{1}{1 + \frac{j\omega}{Q\omega_0} - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}} \text{ avec } \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \text{ et } Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}}$$



7 Électronique

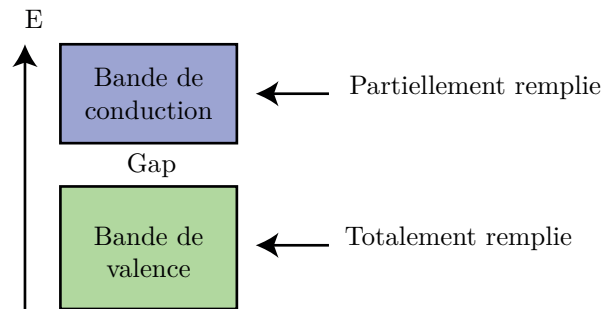
7.1 Conducteurs/Isolants

Si la bande de conduction est partiellement remplie : **conducteur**.

Si le gap est grand et que la bande de conduction est vide : **isolant**.

Si la bande de conduction est vide mais que le gap est faible : **semi-conducteur**.

Lorsqu'un électron quitte la bande de valence pour la bande de conduction, on dit qu'il laisse un "trou".



7.2 Semi-conducteurs

Intrinsèques

Chaque électron est mis en commun par deux atomes : c'est une structure stable.

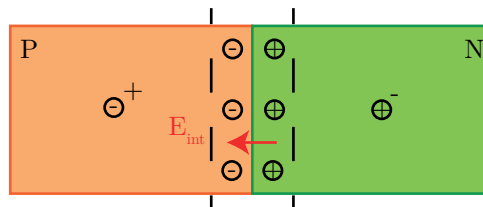
Ainsi à une température de $0K$ tous les électrons de valence sont sous forme de liaison covalente. Quand la température augmente, l'agitation thermique permet à certains électrons de se déplacer.

Extrinsèques

Ici on **dope** un cristal intrinsèque par un atome étranger, deux cas sont alors possibles :

- **Type P** : On introduit un atome trivalent auquel il manque un électron sur la couche externe (**trou**).
- **Type N** : On introduit un atome possédant 5 électrons dans la bande de valence.

7.3 La jonction PN

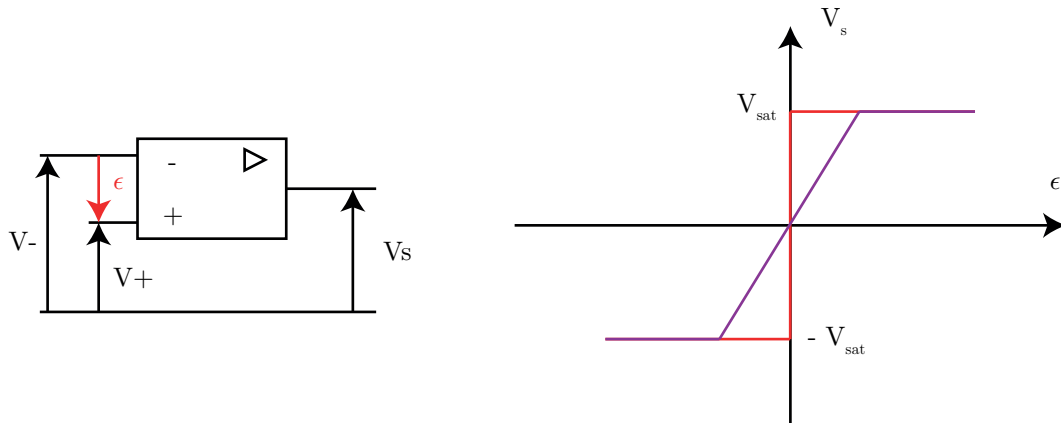


Les électrons de la zone N viennent combler les trous de la zone P. Il y a alors création d'une zone de déplétion ou existe un champ interne \vec{E}_{int} qui s'oppose à la diffusion d'électrons.

Si on polarise la jonction en inverse (\vec{E}_{ext} dans le même sens que \vec{E}_{int}), \vec{E}_{int} est renforcé donc aucun courant ne circule.

Si les deux champs s'opposent et que $|\vec{E}_{ext}| > |\vec{E}_{int}|$, le courant peut circuler.

7.4 Amplificateurs opérationnels

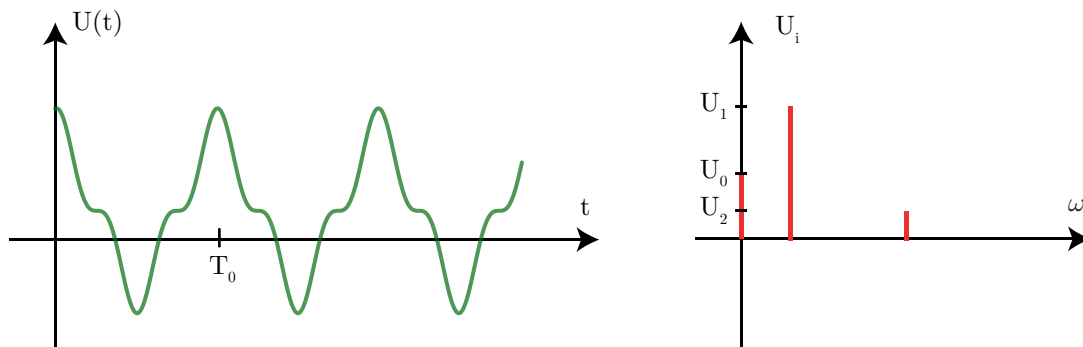


Un AO est considéré idéal si $i_- = i_+$ i.e. l'impédance d'entrée de l'AO est très grande. On a un fonctionnement linéaire pour $\epsilon = 0$.

7.5 Représentation spectrale d'un signal

Soit un développement en série de Fourier du signal :

$$u(t) = U_0 + U_1 \cos(\omega_0 t) + U_2 \cos(3\omega_0 t)$$



7.6 Échantillonnage

Thermodynamique

1 Notions fondamentales

1.1 Un point sur la notation...

	Fonctions d'état	Autres grandeurs
Évolution infinitésimale	d	δ
Évolution non-infinitésimale	Δ	\emptyset
Exemples	U, H, S	W, Q, S_c, S_e

1.2 Système et variable d'état

Convention de signe :

On se place du point de vue du système étudié. Si :

- $Q < 0$: Le système **cède** de l'énergie.
- $Q > 0$: Le système **reçoit** de l'énergie.

Variables d'état :

Elles permettent de caractériser l'état macroscopique d'un système thermodynamique. Il existe deux types de variables :

- **Intensives** : qui ne dépendent pas de la taille du système et ne sont pas additives. (*Ex* : $P, T \dots$).
- **Extensives** : qui dépendent de la taille du système (donc de la quantité de matière) et qui sont donc additives (*Ex* : $V, m, E \dots$)

Équation d'état :

L'équation d'état est la relation entre les différentes variables d'état. Pour un état d'équilibre (*d'une masse de fluide homogène constituant un système fermé*), on a :

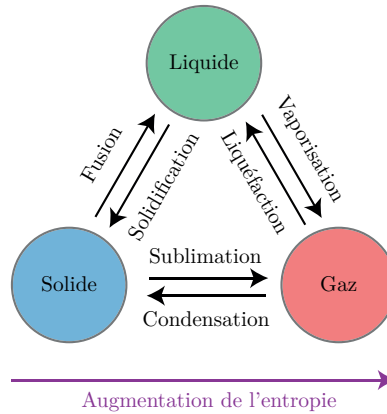
$$f(P, V, T) = 0$$

On obtient les relations aux dérivées partielles :

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

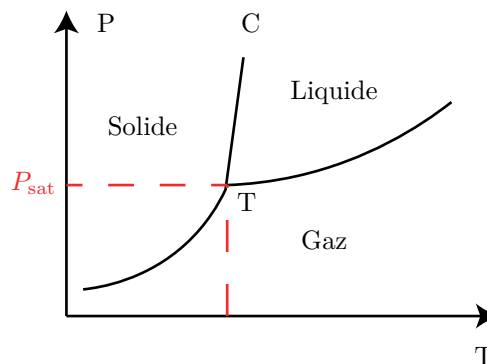
1.3 États de la matière



L'état **solide** est un état compact et ordonné.
 L'état **liquide** est un état compact et désordonné.
 L'état **gazeux** est un état dispersé et désordonné.

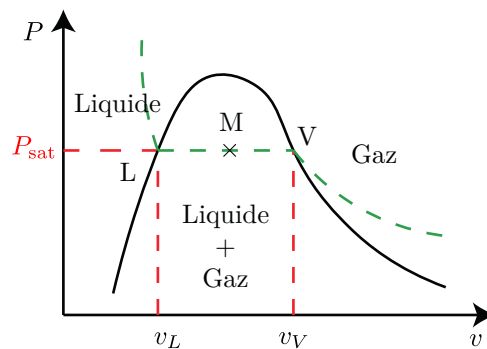
Remarque : Il existe d'autres états comme l'état super-critique (liquide-gaz indistincts), l'état plasma, l'état mésomorphe *etc...*

Diagrammes d'état



Point triple : Point où coexistent les 3 états de la matière.
Point critique : Point à partir duquel on ne différencie plus l'état gazeux de l'état liquide.

Diagrammes de Clapeyron



L'abscisse v représente le volume massique.
 La courbe en trait plein est appelée **courbe de saturation**.
 La courbe en pointillés est une **isotherme** ici.

Pour tracer des courbes dans un diagramme PV, on peut utiliser les équations fondamentales :

— Allure d'une isotherme d'un gaz parfait

$$PV = nRT = cte \Rightarrow P \sim \frac{1}{V}$$

— Allure d'une adiabatique réversible

$$PV^\gamma = cte \Rightarrow P \sim \frac{1}{V^\gamma} \text{ avec } \gamma > 1$$

Théorème des moments :

$$w_L = \frac{v_M - v_V}{v_L - v_V} = \frac{MV}{LV} \quad (6.1)$$

Types de transformations :

- **Quasi-statique** : infiniment lent t.q. $P = P_{ext}$ et $T = T_{ext}$.
- **Réversible** : quasi-statique et renversable.
- **Monotherme** : $T_{ext} = cte$.
- **Isotherme** : Monotherme et quasi-statique.
- **Monobare** : $P_{ext} = cte$.
- **Isobare** : Monobare et quasi-statique.
- **Isochore** : $V = cte$.
- **Adiabatique** : isolé thermiquement

2 Systèmes gazeux

2.1 Gaz parfait et gaz réel

Pour un gaz parfait, l'équation d'état donne :

$$PV = nRT \quad (6.2)$$

Remarque : Il est nécessaire d'ajouter plusieurs facteurs correctifs pour un gaz réel. Ils interviennent dans l'équation de Van Der Waals :

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m + b) = RT \quad (6.3)$$

avec : V_m le volume molaire t.q. $V_m = \frac{V}{n}$;
 $\frac{a}{V_m^2}$ est le facteur de correction de la pression moléculaire ;
 b le **covolume** : le volume du gaz réel n'est pas négligeable.

2.2 Les coefficients thermodynamiques

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{Coefficient de dilatation isobare en } K^{-1} \quad (6.4)$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \text{Coefficient de compression isotherme en } Pa^{-1} \quad (6.5)$$

Remarque : Pour un gaz parfait, on a :

$$\alpha = \frac{1}{T} \text{ et } \chi_T = \frac{1}{P}$$

2.3 Gaz parfait monoatomique

La pression du gaz parfait monoatomique s'exprime en fonction de la vitesse quadratique u , de la masse m de chaque molécule et la densité moléculaire n^* :

$$P = \frac{1}{3}n^*mu^2 \quad (6.6)$$

Comme la pression et la température sont liées à la vitesse quadratique, on a :

$$PV = Nk_B T \quad (6.7)$$

De cette relation, on retrouve :

$$n\mathcal{N}_A k_B = nR$$

d'où :

$$R = \mathcal{N}_A k_B = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad (6.8)$$

L'énergie interne est égale à l'énergie cinétique d'agitation :

$$U = \frac{1}{2}Nmu^2 = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT \quad (6.9)$$

2.4 Gaz parfait diatomique

Pour un gaz parfait diatomique aux températures usuelles, on a :

$$U = \frac{5}{2}nRT \quad (6.10)$$

3 Premier Principe

3.1 Premier Principe

$$\Delta U + \Delta E_m = W + Q \quad (6.11)$$

avec : U l'énergie interne. C'est une **fonction d'état** et est une caractéristique du système.
 E_m l'énergie mécanique,
 W le travail mécanique,
 Q le transfert thermique.

Si, au cours d'une transformation élémentaire, le système reçoit ou cède de l'énergie sans changement d'état, on a :

$$\begin{aligned} \delta Q_v &= mc_v dT && \text{pour une transformation isochore} \\ \delta Q_p &= mc_p dT && \text{pour une transformation isobare} \end{aligned}$$

Le travail des forces de pression sur une paroi mobile s'exprime comme :

$$\delta W = -P_{ext}dV \quad (6.12)$$

Cas particuliers :

- Pour un **cycle** de transformations : $\Delta U = 0$ car $U_f = U_i$.
- Pour un **système isolé** : $\Delta U = 0$ car $W = 0$ et $Q = 0$.
- Pour une **transformation adiabatique** : $\Delta U = W$.

3.2 Énergie interne

L'énergie interne représente l'énergie qu'ont les particules au niveau microscopique.

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_v} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (6.13)$$

$$\Delta U = C_v \Delta T \text{ pour un gaz parfait}$$

avec C_v la capacité thermique à volume constant ($J.K^{-1}$) t.q. :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (6.14)$$

3.3 Enthalpie

Elle est utile pour l'étude des transformations monobares ou isobares.

$$H = U + PV \quad (6.15)$$

$$\Delta H = C_p \Delta T \text{ pour un gaz parfait} \quad (6.16)$$

avec C_p la capacité thermique à pression constante ($J.K^{-1}$) t.q. :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (6.17)$$

Enthalpie de changement d'état :

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = ml_{1 \rightarrow 2}(T) \leftarrow \text{Enthalpie massique de changement d'état} \quad (6.18)$$

3.4 Lois de Laplace

Attention : Uniquement dans le cas d'une transformation adiabatique d'un **gaz parfait**.

$$PV = nRT \quad (6.19)$$

avec : P la pression en Pa , V le volume en m^3 , n la quantité de matière en mol , R la constante universelle des gaz parfaits et T la température en K .

La **relation de Mayer** nous donne :

$$C_p - C_v = nR$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad \text{coefficient isentropique du gaz}$$

Les deux équations nous donnent :

$$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad (6.20)$$

$$C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \quad (6.21)$$

On retrouve alors les lois de Laplace :

$$PV^\gamma = cte$$

$$TV^{\gamma-1} = cte \quad (6.22)$$

$$TP^{1-\gamma} = cte$$

Remarque : Pour redémontrer les lois de Laplace, on utilise les hypothèses d'adiabaticité **et** de réversibilité ($dS = 0$).

4 Second Principe

Le premier principe ne permet pas de préciser le sens des transformations réelles spontanées. Pour combler ce manque d'information, on utilise le **second principe** :

$$\Delta S = S_e - S_c \geq 0 \quad (6.23)$$

avec : $S_e = \frac{\sum_i Q_i}{T_i}$

S est une fonction d'état extensive appelée entropie.

Le système est dit **réversible** pour $S_c = 0$.

Lorsque $\Delta S = 0$, la transformation est adiabatique réversible.

Variation d'entropie lors du changement d'état :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \frac{l_{1 \rightarrow 2}}{T} \quad (6.24)$$

5 Identités thermodynamiques

$$dU = TdS - PdV \quad (6.25)$$

$$dH = TdS - VdP \quad (6.26)$$

6 Machines thermiques

6.1 Transformation cyclique monotherme

Il est impossible que le système fournisse du travail au milieu extérieur au cours d'un cycle monotherme. On a donc :

$$W_{cycle} \geq 0$$

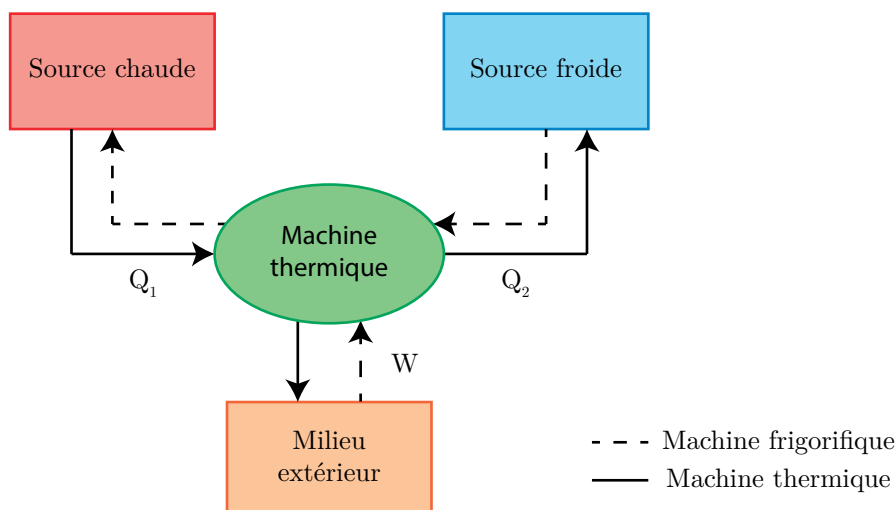
Comme $\Delta U_{cycle} = 0 = (W + Q)_{cycle}$, on a nécessairement :

$$Q_{cycle} \leq 0$$

6.2 Transformations cycliques dithermes

Au cours d'un cycle, on a :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0 \quad (6.27)$$



Inégalité de Clausius :

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0 \tag{6.28}$$

Cette relation se retrouve avec le second principe.

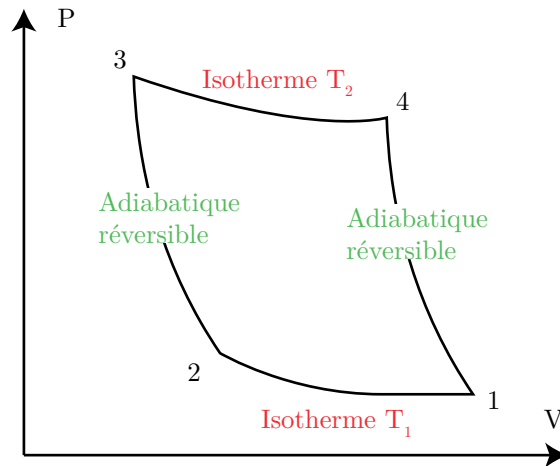
Rendement du moteur :

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} \tag{6.29}$$

Efficacité de la machine frigorifique :

$$e = \frac{Q_2}{W} \tag{6.30}$$

Cycle de Carnot, cycle réversible ditherme :



Remarque : Si on parcourt le cycle dans le sens horaire, il s'agit d'un cycle moteur ($W < 0$).

Le rapport des chaleurs échangées avec les températures est :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \tag{6.31}$$

Le rendement de Carnot s'exprime comme :

$$\eta < \underbrace{1 - \frac{T_F}{T_C}}_{\eta_{max}} \tag{6.32}$$

7 Transferts thermiques

7.1 Diffusion

Diffusion thermique

Transfert thermique sans déplacement **global** de matière.

Flux thermique :

$$d\Phi = \vec{j}_Q(M, t) d\vec{S} \tag{6.33}$$

Bilan d'énergie :

$$\text{div } \vec{j}_Q + \mu_{cV} \frac{\partial T}{\partial t}(x, t) = \mathcal{P}_V \tag{6.34}$$

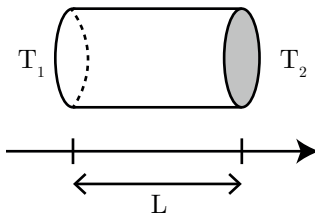
Loi de Fourier :

$$\vec{j}_Q(M, t) = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}T} \tag{6.35}$$

Équation de diffusion :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\mu c_v} \Delta T + \frac{\mathcal{P}_v}{\mu c_v} \tag{6.36}$$

Résistivité thermique :



$$T_1 - T_2 = R_{th} \times \Phi_{1 \rightarrow 2}$$

On fait l'analogie avec l'électrocinétique : "U = R × I".

Diffusion de particules

Densité de particules :

$$dN(t) = n(M, t) d\tau \tag{6.37}$$

avec $n(M, t)$ la densité particulaire.

Vecteur densité de flux :

$\vec{j}(M, t)$ est le vecteur densité de flux t.q. :

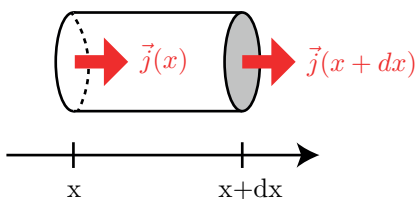
$$\delta N = \vec{j}_n(M, t) \overrightarrow{dS} dt \tag{6.38}$$

Flux de particules :

$$d\Phi = \frac{dN}{dt} = \vec{j}_n \cdot \overrightarrow{dS} \tag{6.39}$$

Équation de conservation de la matière :

- Nombre de particules dedans :



$$\begin{aligned} \text{à } t & \quad \delta N(t) = n(x, t) d\tau \\ \text{à } t+dt & \quad \delta N(t + dt) = n(x, t + dt) d\tau \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d^2 N &= \delta N(t + dt) - \delta N(t) \\ &= \frac{\partial n}{\partial t}(x, t) dt d\tau \end{aligned}$$

- Entrée/sortie de particules :

$$\begin{aligned} \delta N_{\text{entrant en } x} &= \vec{j}_n(x, t) \cdot (+dS \vec{u}_x) dt \\ \delta N_{\text{entrant en } x+dx} &= \vec{j}_n(x + dx, t) \cdot (-dS \vec{u}_x) dt \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \delta N_{\text{diffusion}} = -\frac{\partial j_n}{\partial x} dx dS dt$$

- Création/disparition de particules :

$$\delta N_{\text{création}} = \sigma_C d\tau dt$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j_n}{\partial x} = \sigma_C \quad \text{à 1D} \tag{6.40}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_n = \sigma_C \quad \text{à 3D} \tag{6.41}$$

Loi de Fick :

$$\vec{j}_n(M, t) = -D \overrightarrow{\text{grad}} n(M, t) \quad (6.42)$$

Équation de la diffusion :

En injectant la loi de Fick dans l'équation de conservation de la matière :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n + \sigma_C \quad (6.43)$$

7.2 Rayonnement

Un **corps noir** est un corps qui absorbe intégralement les rayonnements électromagnétiques pour toutes les longueurs d'ondes. Il réémet un rayonnement.

À l'équilibre thermodynamique, la température du corps noir est constante.

Puissance rayonnée :

La puissance rayonnée par unité de surface et par longueur d'onde est donnée par la **loi de Plank** :

$$L_\lambda = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp \frac{hc}{\lambda k_B T} - 1} \quad (6.44)$$

Loi de Wien :

Le maximum d'émission est obtenu pour une longueur d'onde λ_m t.q. :

$$\lambda_m \times T \simeq 2900 \mu m.K \quad (6.45)$$

Loi de Stephan :

La puissance surfacique émise par un corps noir s'exprime comme :

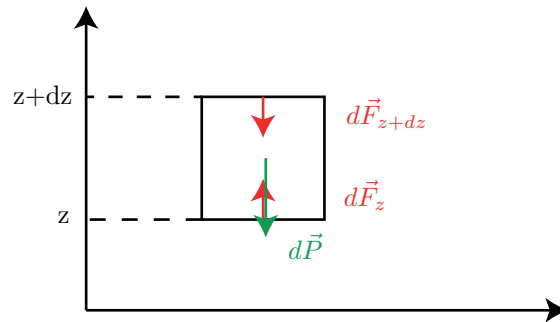
$$\mathcal{P}_S = \sigma \times T^4 \quad (6.46)$$

Mécanique des fluides

1 Statique des fluides

1.1 Principe fondamental de la statique des fluides

$$\overrightarrow{\text{grad}}P = \sum_i \vec{F}_{v,i} \quad (7.1)$$



A l'équilibre, on a :

$$\begin{aligned} d\vec{F}_z + d\vec{F}_{z+dz} + d\vec{P} &= \vec{0} \\ \Leftrightarrow p(z)(+d\vec{S}) + p(z+dz)(-d\vec{S}) - dm\vec{g} &= \vec{0} \\ \Leftrightarrow +\frac{\partial P}{\partial z}(z)dzd\vec{S} - \rho dV\vec{g} &= \vec{0} \end{aligned}$$

On peut alors écrire, comme on n'est que selon z :

$$dP = -\rho g dz \quad (7.2)$$

2 Dynamique des fluides parfaits

2.1 Relation de Bernoulli

Pour un écoulement :

- permanent ;
- incompressible ;
- parfait (pas de viscosité) ;

$$\frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} + gz = \text{cte} \quad (7.3)$$

- $\frac{v^2}{2}$ l'énergie cinétique ;
- ρz l'énergie potentielle de pesanteur ;
- $\frac{p}{\rho}$ l'énergie potentielle de pression.

Elle traduit la conservation de l'énergie le long d'une ligne de courant.

2.2 Équation d'Euler

$$\mu \left(\frac{D\vec{v}}{Dt} \right) = \mu \left(\frac{\partial v}{\partial t} + \overrightarrow{\text{grad}} \frac{v^2}{2} + (\overrightarrow{\text{rot}} \vec{v}) \wedge \vec{v} \right) = -\overrightarrow{\text{grad}} p + \vec{f}_v \quad (7.4)$$

Attention : Dérivée particulière.

$$\frac{DG}{Dt} = \frac{\partial G}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}})G$$

Remarque : Se retrouve en écrivant dG et en divisant par dt ...

3 Écoulement visqueux

3.1 Viscosité

La **viscosité dynamique** η s'exprime en PI (Poiseuille).

La force volumique de viscosité s'exprime comme :

$$\vec{f}_v = \eta \Delta \vec{v} \quad (7.5)$$

3.2 Équation de Navier-Stokes

$$\mu \left(\frac{\partial v}{\partial t} + \overrightarrow{\text{grad}} \frac{v^2}{2} + (\overrightarrow{\text{rot}} \vec{v}) \wedge \vec{v} \right) = -\overrightarrow{\text{grad}} p + \eta \Delta \vec{v} + \vec{f}_v \quad (7.6)$$

3.3 Équation de la diffusion

Si la seule force est la force de viscosité, et si on peut négliger le terme convectif, on trouve :

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \nu \Delta \vec{v} \quad \text{avec } \nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (\text{coefficient de diffusion}) \quad (7.7)$$

Le terme $\eta \Delta \vec{v}$ décrit le transport diffusif de quantité de mouvement.

3.4 Nombre de Reynolds

On considère un écoulement **laminaire** lorsque $Re < 10^3$ et un écoulement **turbulent** pour $Re > 10^3$.

Le nombre de Reynolds mesure le rapport entre le transport convectif de quantité de mouvement et le transport diffusif.

$$Re = \frac{\|\mu(\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} v)\|}{\|\eta \Delta \vec{v}\|} \quad (7.8)$$

Ainsi, si :

- $Re \ll 1$, alors la diffusion est majoritaire ;
- $Re \gg 1$, alors la convection est majoritaire.

Le nombre de Reynolds est également le rapport des temps de diffusion et de convection :

$$Re = \frac{\text{temps caractéristique de diffusion}}{\text{temps caractéristique de convection}} = \frac{\rho V L}{\eta} \quad (7.9)$$

avec : L la dimension caractéristique (diamètre de la conduite), v la vitesse débitante, ρ la masse volumique et η la viscosité dynamique.

3.5 Écoulement visqueux

Pour ces écoulements, le nombre de Reynolds est très petit ($Re \ll 1$).

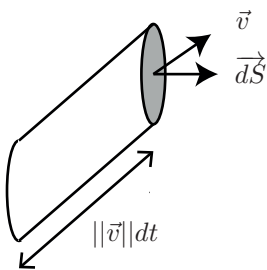
Pour un fluide newtonien, en régime stationnaire, l'équation de Navier-Stokes devient :

$$\overrightarrow{\text{grad}}p = \eta\Delta\vec{v} + \vec{f}_v \quad (7.10)$$

Électromagnétisme

1 Base de l'électromagnétisme

1.1 Vecteur densité de courant



$$\vec{j} = \sum_i n_i q_i \vec{v}_i \quad (8.1)$$

$$dI = \frac{dQ}{dt}$$

$$\text{or } dQ = \underbrace{n \times q}_{\rho} \times dV = n \times q \times \vec{dS} \cdot \vec{v} dt$$

$$\text{donc } \frac{dQ}{dt} = \frac{nq \vec{dS} \cdot \vec{v} dt}{dt} = nq \vec{v} \cdot \vec{dS} = \vec{j} \cdot \vec{dS}$$

d'où :

$$I = \int \vec{j} \cdot \vec{dS} \quad (8.2)$$

1.2 Équation locale de conservation de la charge

$$\text{div } \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (8.3)$$

Charges dans le volume :

$$\delta Q(t) = \rho(x, t) dx$$

$$\delta Q(t + dt) = \rho(x, t + dt) dx$$

d'où :

$$d^2 Q = \frac{\partial \rho}{\partial t} dx dt$$

Charges entrantes/sortantes :

$$\delta Q_{\text{face } x} = dI_x dt = \vec{j}(x, t) \cdot (+dS \vec{u}_x) dt$$

$$\delta Q_{\text{face } x+dx} = \vec{j}(x + dx, t) \cdot (-dS \vec{u}_x) dt$$

d'où :

$$d^2 Q = -\frac{\partial \vec{j}}{\partial x} dx dS dt$$

On a donc à une dimension :

$$\frac{\partial j}{\partial x} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (8.4)$$

1.3 Équations de Maxwell

$$\operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad \text{Maxwell-Gauss} \quad (8.5)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \text{Maxwell-Faraday} \quad (8.6)$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad \text{Maxwell-flux magnétique} \quad (8.7)$$

$$\operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \text{Maxwell-Ampère} \quad (8.8)$$

Interprétation des équations de Maxwell :

- Maxwell-Gauss : un champ électrique est généré à partir des charges électriques.
- Maxwell-Faraday : une variation temporelle du champ magnétique entraîne une variation du champ électrique.
- Maxwell-flux : il n'existe pas de charge magnétique.
- Maxwell-Ampère : une variation temporelle du champ électrique ou la présence d'un courant électrique entraîne une variation du champ magnétique.

1.4 Lois de l'électromagnétisme

Remarque : Ce sont les formes intégrales des équations de Maxwell !

Le **théorème de Gauss** se retrouve avec Green-Ostrogradsky :

$$\oiint \vec{E} \cdot d\vec{S} = \iiint_V \operatorname{div} \vec{E} \, d\tau = \iiint_V \frac{\rho \, d\tau}{\epsilon_0} = \frac{Q_{int}}{\epsilon_0} \quad (8.9)$$

La **loi de Faraday** se retrouve avec Stokes-Ampère :

$$\oint \vec{B} \cdot d\vec{l} = \iint_S \operatorname{rot} \vec{E} \cdot d\vec{S} = \iint_S \frac{-\partial \vec{B}}{\partial t} \cdot d\vec{S} = -\frac{\partial \phi}{\partial t} = e \quad (8.10)$$

La **conservation du flux magnétique** s'écrit comme :

$$\oiint \vec{B} \cdot d\vec{S} = 0 \quad (8.11)$$

Le **théorème d'Ampère** :

$$\oint \vec{B} \cdot d\vec{r} = \mu_0 I_{enlac} + \mu_0 \epsilon_0 \iint \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \cdot d\vec{S} \quad (8.12)$$

1.5 Force de Lorentz

$$\vec{F} = q[\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}] \quad (8.13)$$

1.6 Énergie électromagnétique

$$\mathcal{P}_v = \vec{j} \cdot \vec{E} \tag{8.14}$$

$$\frac{dU_{em}}{dt} = -\mathcal{P}_{cde \text{ la matire}} - \mathcal{P}_{rayonne \text{ travers } S}$$

$$\text{div } \vec{\pi} + \frac{\partial U_{em}}{\partial t} = -\vec{j} \cdot \vec{E} \tag{8.15}$$

avec : $\vec{\pi}$ vecteur de Pointing.

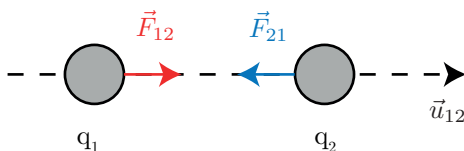
$$\vec{\pi} = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0} \tag{8.16}$$

2 Electrostatique

On se place ici dans le cas où toutes les charges sont fixes dans l'espace. Si elles se déplacent, ce sera à courant continu t.q. \vec{j} et ρ soient constants.

2.1 Force électrostatique

$$\vec{F}_{1 \rightarrow 2} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u}_{1 \rightarrow 2} \tag{8.17}$$



On en déduit que :

$$\vec{F}_{1 \rightarrow 2} = -\vec{F}_{2 \rightarrow 1}$$

2.2 Champ électrostatique

Le théorème de superposition nous donne :

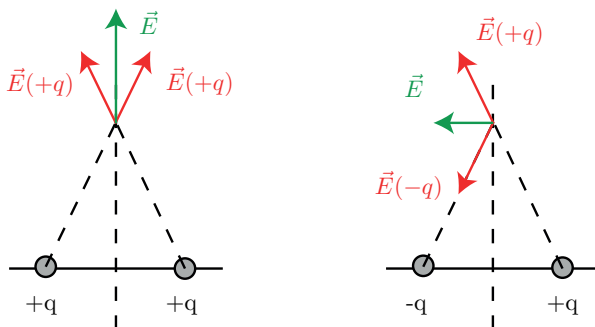
$$\vec{F} = \sum \frac{q_1 q_i}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u}_i$$

On introduit la notion de champ t.q. :

$$\vec{F} = q \vec{E} \tag{8.18}$$

avec : $q = \sum_i q_i$ et $\vec{E} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u}_r$

Propriétés de symétrie du champ électrique :



\vec{E} appartient aux plans de symétrie de la distribution de charges et perpendiculaire aux plans d'antisymétrie.

2.3 Potentiel électrostatique

$\text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$ en régime stationnaire donc $\exists V$ potentiel électrostatique t.q. :

$$\vec{E} = -\text{grad}V \quad (8.19)$$

Pour une charge ponctuelle, on a : $\vec{E} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u}$.

On en déduit :

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} + cte$$

2.4 Énergie potentielle électrostatique

$$E_p = qV \quad (8.20)$$

2.5 Équation de Poisson

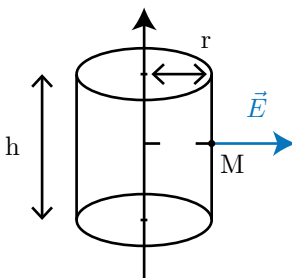
$$\Delta V = \frac{-\rho}{\epsilon_0} \quad (8.21)$$

2.6 Invariances et symétries

Pour obtenir \vec{E} :

- Pour M quelconque, définir les plans de symétrie et d'antisymétrie passant par M. On en déduit : $\vec{E}(M) // ?$. Les invariances par translation nous donnent : $\vec{E}(M) = E(\dots) \vec{u} \dots$
- Choix d'un "contour d'Ampère" fermé, orienté.
- Application du **théorème de Gauss**.

Pour un fil chargé



Étape 1

M quelconque appartient aux plans $(M, \vec{u}_r, \vec{u}_z)$ et $(M, \vec{u}_r, \vec{u}_\theta)$ donc $\vec{E}(M)$ est parallèle aux deux plans i.e. $\vec{E}(M)$ porté par \vec{u}_r

Invariances : translations selon \vec{u}_z et rotation selon \vec{u}_θ .
d'où $\vec{E}(M) = E(r) \vec{u}_r$

Étape 2

Cylindre de rayon quelconque.

Étape 3

$\vec{E} \cdot d\vec{S} = 0$ sur les faces du haut et du bas.

$$\iint E(r) \vec{u}_r \cdot (dS \vec{u}_r) = E(r)(2\pi r h)$$

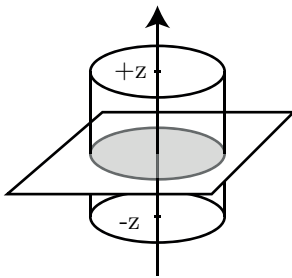
or

$$\frac{Q_{int}}{\epsilon_0} = \frac{\lambda \times h}{\epsilon_0}$$

On a donc :

$$\vec{E} = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0 r} \vec{u}_r \quad (8.22)$$

Pour un plan chargé



Étape 1

M quelconque t.q. $\vec{E}(M)$ porté par \vec{u}_z .

Invariances : translations selon \vec{u}_x et rotation selon \vec{u}_y .

d'où $\vec{E}(M) = E(z)\vec{u}_z$

Étape 2

Cylindre de rayon quelconque entre $+z$ et $-z$.

Étape 3

$\vec{E} \cdot d\vec{S} \neq 0$ sur les faces du haut et du bas.

$$\oiint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \iint_{\text{face } z} E(z)\vec{u}_z \cdot (+dS\vec{u}_z) + \iint_{\text{face } -z} E(-z)\vec{u}_z \cdot (-dS\vec{u}_z)$$

or symétrie selon (xOy) i.e. :

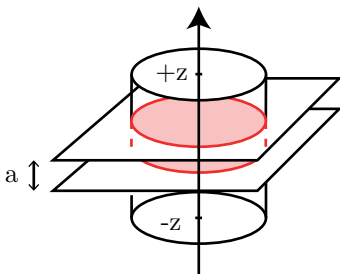
$$E(-z) = \text{sym}(E(z)\vec{u}_z) = E(z)$$

On a donc :

$$\oiint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = 2E(z) \times S$$

$$E = \frac{\sigma}{2\epsilon_0} \tag{8.23}$$

Pour une couche chargée



idem que précédemment ...

On distingue 2 cas :

(i) $z > \frac{a}{2} : \frac{Q_{int}}{\epsilon_0} = \frac{\rho S \times a}{\epsilon_0}$

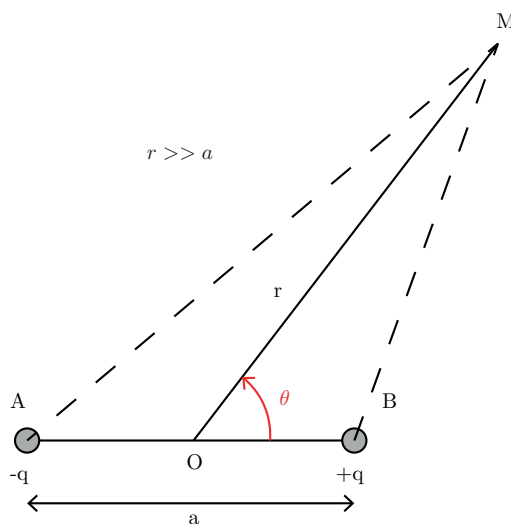
(ii) $0 < z < \frac{a}{2} : \frac{Q_{int}}{\epsilon_0} = \frac{\rho S \times 2z}{\epsilon_0}$

D'où :

Pour $z > \frac{a}{2} \quad \vec{E} = \frac{\rho a}{2\epsilon_0} \vec{u}_z \tag{8.24}$

Pour $0 < z < \frac{a}{2} \quad \vec{E} = \frac{\rho z}{\epsilon_0} \vec{u}_z \tag{8.25}$

2.7 Dipôles électrostatiques



$$V(M) = V_A(M) + V_B(M) = \frac{-q}{4\pi\epsilon_0 AM} + \frac{+q}{4\pi\epsilon_0 BM}$$

$$\text{Or } AM = \|\vec{AO} + \vec{OM}\| = \sqrt{AO^2 + OM^2 + 2\vec{AO} \cdot \vec{OM}} = \sqrt{\frac{a^2}{4} + r^2 + 2\frac{a}{2}r \cos\theta}$$

En négligeant les termes du second ordre en a (car $r \gg a$), le développement limité donne :

$$AM = r\left(1 + \frac{1}{2} \frac{a}{r} \cos\theta\right) \text{ et } BM = r\left(1 - \frac{1}{2} \frac{a}{r} \cos\theta\right)$$

On en déduit alors une expression du potentiel :

$$V(M) = \frac{qa \cos\theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

3 Conducteur

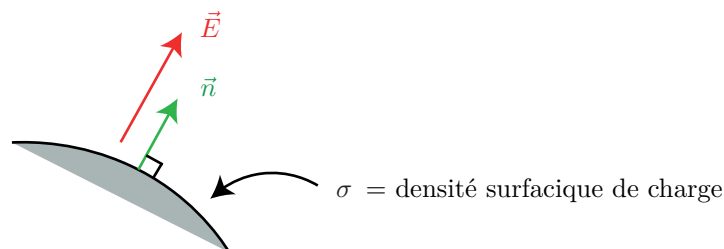
3.1 Milieux ohmiques

Le champ électrique E_{int} à l'intérieur d'un condensateur parfait est nul. Le potentiel est alors constant. On a alors un *volume équipotentiel* t.q. :

$$\rho = 0$$

3.2 Champ au voisinage d'un conducteur

Le champ est dirigé selon la normale à la surface :



Théorème de Coulomb :

$$\vec{E} = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \vec{n} \quad (8.26)$$

3.3 Pouvoir des pointes

Le champ électrique est beaucoup plus intense au voisinage des pointes.

3.4 Pression électrostatique

Les charges sur une surface sont soumises à une force de pression de la part de toutes les autres charges :

$$d\vec{F} = \frac{\sigma^2}{2\epsilon_0} dS \vec{n}$$

On en déduit une force de pression t.q. :

$$p = \frac{\sigma^2}{2\epsilon_0} \quad (8.27)$$

3.5 Loi d'Ohm locale

$$\vec{j} = \gamma \vec{E} \tag{8.28}$$

avec γ la conductivité réelle du matériau.

On obtient les équations de Maxwell :

$$\text{div} \vec{E} = 0 \tag{8.29}$$

$$\text{div} \vec{B} = 0 \tag{8.30}$$

$$\text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \tag{8.31}$$

$$\text{rot} \vec{B} = \mu_0 \gamma \vec{E} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \tag{8.32}$$

En faisant $\text{rot}(\text{rot} \vec{E})$, on obtient :

$$\Delta \vec{E} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \gamma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

On passe en complexe t.q. : $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}) e^{i\omega t}$

En injectant, on obtient :

$$\underline{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - j\omega\mu_0\gamma$$

Ainsi, si $\gamma \gg \epsilon_0\omega$, on aura un très bon conducteur. Dans le cas contraire, ce sera un milieu dit à pertes.

3.6 Effet de peau

Lors de la propagation d'une OEM dans un milieu matériel, des phénomènes de dispersion et d'atténuation apparaissent. Le vecteur d'onde s'exprime alors comme :

$$\underline{k} = k' + jk'' \tag{8.33}$$

En remplaçant dans les expressions du champ \vec{E} et \vec{B} , on trouve :

$$\vec{E} \text{ et } \vec{B} \propto \underbrace{\exp(k''x)}_{\text{atténuation/amplification}} \underbrace{\exp(j(\omega t - k'x))}_{\text{propagation}} \tag{8.34}$$

L'atténuation se fait alors sur une distance caractéristique δ appelée **épaisseur de peau** :

$$\delta = \left| \frac{1}{k''} \right| \tag{8.35}$$

Pour un bon conducteur, on a :

$$k^2 = -j\omega\mu_0\sigma$$

Remarque : On néglige ici le terme $\frac{\omega^2}{c^2}$.

On exprime l'épaisseur de peau à partir de l'expression précédente :

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu_0\sigma}}$$

Attention : Astuce cruciale ici!

$$-j = \exp\left(-j\frac{\pi}{2}\right) \tag{8.36}$$

3.7 Effet Hall

Le champ électrique de Hall apparaît lors que l'on impose un champ électrique et que l'on place le conducteur dans un champ magnétique \vec{B}_0 orthogonal à ce champ électrique. La force de Lorentz magnétique dévie alors les porteurs de charges. Cela entraîne l'apparition de charges surfaciques de part et d'autre du conducteur t.q. :

$$E_H = -\frac{I B_0}{n l e q} \quad (8.37)$$

avec : B_0 l'intensité du champ magnétique (T) ;
 ϵ l'épaisseur du ruban (m) ;
 n la densité volumique des porteurs de charge (m^{-3}) ;
 q la charge des porteurs (C) ;
 I l'intensité (A).

Remarque : Utilisé dans les teslamètres !

4 Magnétostatique

4.1 Force magnétique

$$\vec{F} = q \vec{v} \wedge \vec{B} \quad (8.38)$$

On a : $\vec{F} \cdot \vec{v} = 0$ car \vec{F} est perpendiculaire à \vec{v} . Donc \vec{F} ne travaille pas.

4.2 Champ magnétique

Le champ magnétique \vec{B} est perpendiculaire aux plans de symétrie et appartient aux plans d'antisymétrie.

Le flux du champ magnétique à travers une surface fermée est nul :

$$\oiint_S \vec{B} \cdot d\vec{S} = 0 \quad (8.39)$$

Remarque : En appliquant le théorème de Green-Ostrogradsky, on retrouve $\text{div} \vec{B} = 0$. C'est un **champ à flux conservatif**.

4.3 Symétries et Invariances

Pour obtenir \vec{B} :

- Pour M quelconque, définir les plans de symétrie et d'antisymétrie passant par M. On en déduit : $\vec{B}(M) // ?$. Les invariances par translation nous donnent : $\vec{B}(M) = B(\dots) \vec{u} \dots$
- Choix d'un "contour d'Ampère" fermé, orienté.
- Application du **théorème d'Ampère**.

Pour un fil conducteur en régime statique

Pour calculer \vec{B} à l'extérieur, on utilise le théorème d'Ampère :

- Symétrie cylindrique : $(M, \vec{u}_r, \vec{u}_z)$ est plan de symétrie, donc $\vec{B}(M) \perp (\Pi)_{sym}$ donc $\vec{B}(M)$ est suivant \vec{u}_θ .
- Invariance selon z et θ donc

$$\vec{B}(M) = B(r) \vec{u}_\theta$$

- On applique le théorème d'Ampère sur un contour fermé de rayon r , orienté dans le sens direct :

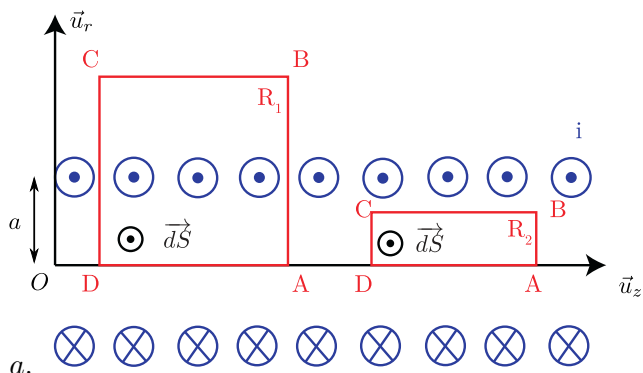
$$\begin{aligned} \oint_C \vec{B} d\vec{l} &= \mu_0 [i_c(t) + i_D(t)] \\ &= \mu_0 \left[\iint \vec{j} d\vec{S} + \epsilon_0 \iint \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} d\vec{S} \right] \end{aligned}$$

$$2\pi B(r) = \begin{cases} \mu_0 j \pi a^2 & \text{si } r \geq a \\ \mu_0 j \pi r^2 & \text{si } r \leq a \end{cases}$$

d'où, en posant $I = j\pi a^2$,

$$\vec{B}(r) = \begin{cases} \frac{\mu_0 I}{2\pi r} \vec{u}_\theta & \text{si } r \geq a \\ \frac{\mu_0 I r}{2\pi a^2} \vec{u}_\theta & \text{si } r \leq a \end{cases}$$

Pour un solénoïde infini



Par étude des symétries et des invariances, le champ magnétique est exprimé t.q. :

$$\vec{B}(M) = B(r) \vec{u}_z \tag{8.40}$$

On choisit deux surfaces R_1 et R_2 . Le rectangle R_2 a une longueur l_2 et une largeur $r < a$. Le rectangle R_1 a une longueur l_1 et une largeur $r >$

Attention : Les intégrales sur AB et CD sont nulles car $\vec{B} \perp d\vec{l}$!

La circulation de \vec{B} sur un contour R quelconque de longueur l est :

$$\oint_R \vec{B} d\vec{l} = B(0)l - B(r)l \tag{8.41}$$

Le théorème d'Ampère nous donne :

$$\oint_{R_1} \vec{B} d\vec{l} = \mu_0 I_{enlacé} \tag{8.42}$$

Pour R_2 , les courants enlacés sont $i_c = 0$.

Pour R_1 , les courants enlacés sont $i_c = n i l_1$.

Le champ à l'intérieur du solénoïde est donc uniforme car :

$$\oint_{R_2} \vec{B} d\vec{l} = B(0)l_2 - B(r)l_2 = \mu_0 \underbrace{i_c}_{=0} \Rightarrow B(0) = B(r)$$

Remarque : Le champ est aussi uniforme à l'extérieur du solénoïde ! Infiniment loin du solénoïde, le champ est nul donc $\vec{B}_{ext} = \vec{0}$.

Pour R_1 , le théorème d'Ampère donne :

$$\oint_{R_1} \vec{B} d\vec{l} = B(0)l_1 - B(r)l_1 = \mu_0 \underbrace{i_c}_{ni l_1}$$

Soit :

$$B(r) = B(0) - \mu_0 ni$$

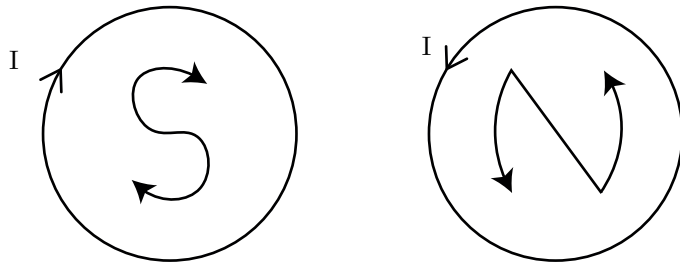
Au final, on a :

$$\begin{cases} B(0) = B(r) & \text{pour } r < a \\ B(0) - B(r) = \mu_0 ni & \text{pour } r > a \end{cases}$$

Le champ magnétique à l'intérieur du solénoïde s'exprime comme :

$$\vec{B}_{int} = \mu_0 ni \vec{u}_z$$

Astuce pour déterminer les pôles d'une bobine :



Pour déterminer les pôles d'une bobine :

- On utilise la méthode graphique ci-contre.
- En utilisant la règle de la "main droite", on trouve la direction de \vec{B} et on utilise le fait que ce dernier est dirigé du pôle sur Sud vers le pôle Nord.

4.4 Dipôles magnétiques

Moment magnétique :

$$\vec{M} = I \cdot \vec{S} \quad (8.43)$$

Le dipôle peut tourner autour d'un axe sous l'action d'un couple :

$$\vec{\Gamma} = \vec{M} \wedge \vec{B} \quad (8.44)$$

5 Induction

5.1 Loi de Faraday et loi de Lenz

Flux :

$$\phi = \iint_S \vec{B} d\vec{S} \quad (8.45)$$

Force électromotrice :

$$e = \oint \vec{E} \cdot d\vec{l} \quad (8.46)$$

La force électromotrice est liée à la variation de flux de champ magnétique :

$$\text{Loi de Faraday} \quad e = \frac{-d\phi}{dt} \quad (8.47)$$

La **loi de Lenz** nous donne : l'effet produit a toujours tendance à s'opposer aux causes qui lui ont donné naissance.

Remarque : C'est une loi de modération.

Les causes de variation du flux du champ magnétique peuvent être :

- Le déplacement du circuit dans un champ magnétique qui ne varie pas dans le temps ;
- La variation temporelle du champ magnétique.

En appliquant le théorème de Stokes à la loi de Faraday, on obtient :

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{d\vec{B}}{dt} \tag{8.48}$$

5.2 Inductances mutuelles et propres

Soient 2 circuits C_1 et C_2 parcourus par des courants i_1 et i_2 . Une variation d'amplitude de i_1 entraîne une variation du flux du champ magnétique. L'autre circuit est alors impacté t.q. :

$$\phi_{12} = M_{12}I_1 \tag{8.49}$$

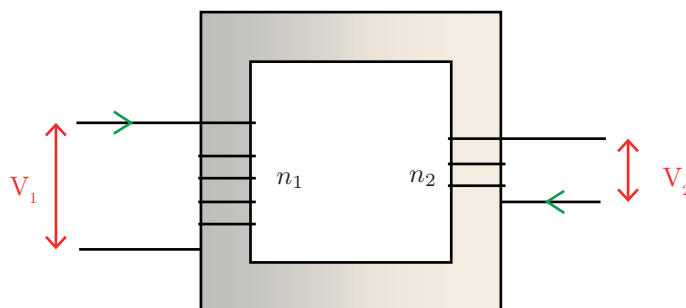
M_{12} est le coefficient d'inductance (exprimé en H).

Le champ magnétique créé par un circuit C parcouru par un courant i est proportionnel à cette intensité.

$$\phi_P = LI \tag{8.50}$$

L est le coefficient d'auto-inductance.

Principe du transformateur :



$$V_1 = -e_1 = n_1 \frac{d\phi}{dt}$$

$$V_2 = e_2 = -n_2 \frac{d\phi}{dt}$$

On a alors :

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{n_2}{n_1} \leftarrow m \text{ le rapport de transformation}$$

5.3 Forces de Laplace

$$d\vec{F}_L = i \vec{dl} \wedge \vec{B} \tag{8.51}$$

Le travail des forces de Laplace s'écrit comme :

$$\delta W = id\phi \tag{8.52}$$

Conservation de l'énergie électro-mécanique :

$$\mathcal{P}_{mca} + \mathcal{P}_{lec} = 0 \tag{8.53}$$

- Si $\mathcal{P}_{mca} > 0$ et $\mathcal{P}_{lec} < 0$, c'est un moteur.
- Si $\mathcal{P}_{mca} < 0$ et $\mathcal{P}_{lec} > 0$, c'est une dynamo.

6 OEM dans le vide

6.1 Maxwell dans le vide

$$\begin{aligned}\operatorname{div} \vec{E} &= 0 \\ \operatorname{div} \vec{B} &= 0 \\ \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \operatorname{rot} \vec{B} &= \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}\end{aligned}$$

6.2 Équation de d'Alembert dans le vide

$$\square \vec{E} = \Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (8.54)$$

$$\square \vec{B} = \Delta \vec{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0 \quad (8.55)$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$$

6.3 Relation de structure

La relation de structure est déduite de la forme complexe de l'équation de Maxwell-Faraday :

$$\vec{B} = \frac{\vec{k} \wedge \vec{E}}{\omega} \quad (8.56)$$

En réutilisant cette relation dans la forme complexe de Maxwell-Ampère, on trouve la relation de dispersion :

$$k = \frac{\omega}{c}$$

Remarque : La relation de structure se retrouve aussi en injectant $E(x, t) = E_0 \cos(kx - \omega t)$ dans $\square \vec{E} \dots$

Une autre forme est :

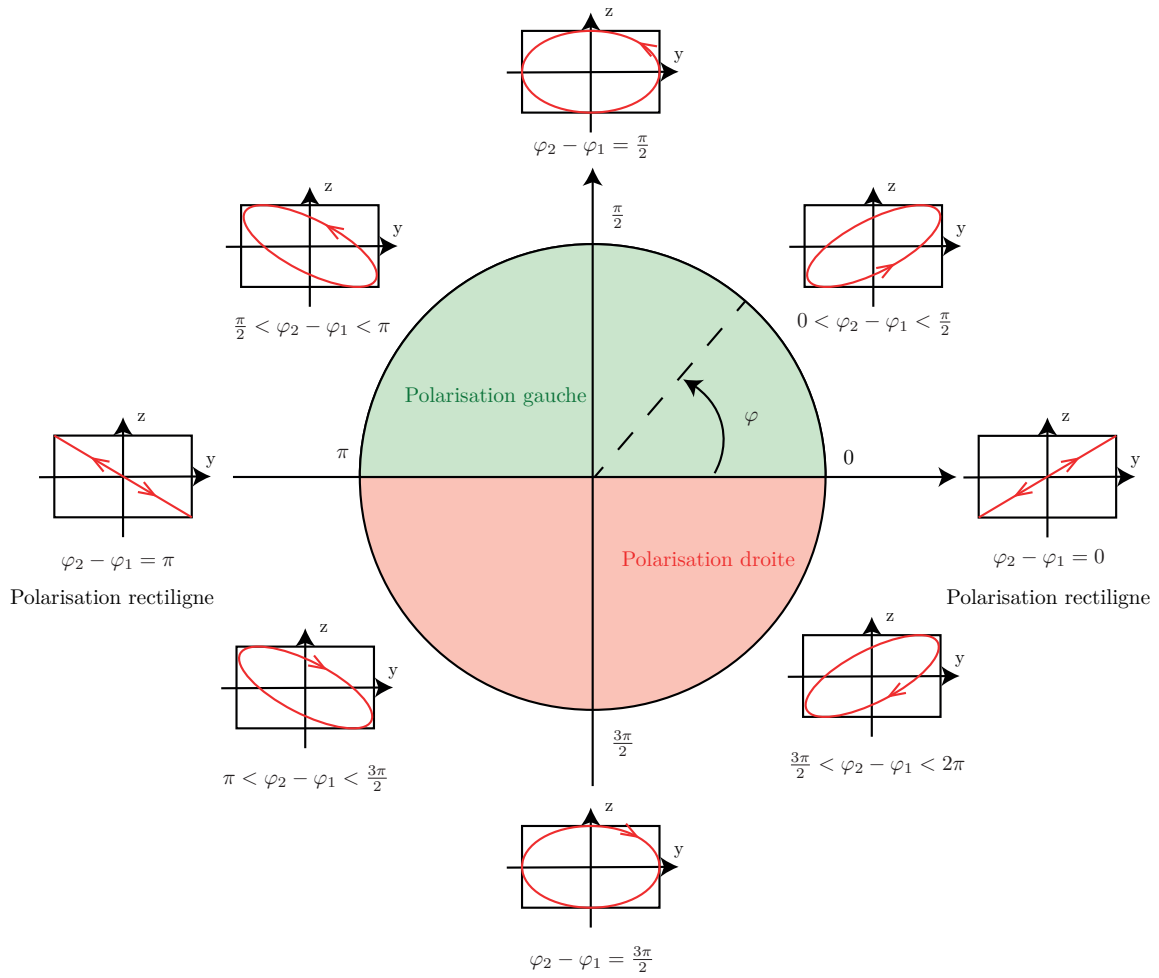
$$\vec{B} = \frac{\vec{v} \wedge \vec{E}}{c}$$

7 Polarisation

$$\vec{E}(z, t) = \begin{cases} E_{0x} \cos(\omega t) \\ E_{0y} \cos(\omega t + \varphi) \\ 0 \end{cases}$$

Méthode pour le tracé :

- On calcule $\frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$.
- On calcule $\omega t - kz = 0$: si t est négatif, on "descend" donc ce sera une polarisation droite.
- On prend différentes valeurs de t .



Quantique

1 Notions de base

1.1 Dualité onde-particule

Pour la lumière

L'énergie d'un photon est :

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (9.1)$$

La quantité de mouvement d'un photon est :

$$p_{\text{photon}} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \quad (9.2)$$

Pour la matière

L'énergie d'une particule dans le potentiel $V(M)$ est :

$$E = \frac{p^2}{2m} + V \quad (9.3)$$

On peut définir une longueur d'onde de Broglie :

$$\lambda_{DB} = \frac{h}{p} \quad (9.4)$$

1.2 Fonction d'onde

La **fonction d'onde** décrit l'état dynamique d'une particule quantique, de masse m . Elle est notée $\psi(M, t)$ et représente l'amplitude de probabilité de présence.

Ainsi $|\psi|^2$ représente la **densité de probabilité de présence**.

$$dP = \psi\psi^* dx = |\psi|^2 dx \quad (9.5)$$

Cette fonction est normée sur le domaine d'étude D t.q. :

$$\int_D |\psi|^2 dx = 1 \quad (9.6)$$

Équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V\psi \quad (9.7)$$

avec : ψ la fonction d'onde (en $m^{-2/3}$).

m la masse de la particule (en kg).

\hbar constante de Planck réduite : $\hbar = 1.055 \times 10^{-34}$ J.s.

V la fonction énergie potentielle dans laquelle est plongée la particule.

1.3 Inégalités de Heisenberg

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Delta z \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2} \quad (9.8)$$

1.4 Quantique ou classique ?

On définit l'**action** comme le produit de l'énergie par le temps. On se placera dans la mécanique quantique lorsque :

- $[action] \simeq \hbar$;
- $\lambda_{DB} \simeq L$.

2 Équation de Schrödinger

2.1 État stationnaire d'une particule libre

Une particule est libre si elle évolue dans le vide sans interactions (*i.e.* $V(x) = 0$).

Pour montrer que l'équation de Schrödinger ne dépend pas du temps, on cherche une solution stationnaire, donc $\psi = \varphi e^{-iEt/\hbar}$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = E\varphi$$

- Si $E < 0$, impossible car divergence.
- Si $E = 0 \rightarrow \varphi = Ax + B$, impossible.
- Si $E > 0$, on pose $p = \sqrt{2mE}$.

$$\varphi = Ae^{ipx/\hbar} + Be^{-ipx/\hbar}$$

On a finalement :

$$\psi = Ae^{i\frac{px-Et}{\hbar}} + Be^{-i\frac{px-Et}{\hbar}} \quad (9.9)$$

La **relation de dispersion** est :

$$p = \sqrt{2mE} \quad (9.10)$$

La **vitesse de phase** de cette onde est :

$$v_\phi = \frac{E}{p} = \frac{p}{2m} \quad (9.11)$$

La **vitesse de groupe** est :

$$v_g = \frac{dE}{dp} = \frac{p}{m} \quad (9.12)$$

2.2 Vecteur densité de probabilité

Soit un état stationnaire $\psi(x, t)$ relatif à une particule non localisée d'impulsion \vec{p} . Le vecteur densité de courant de probabilité est \vec{J} tel que :

$$\vec{J}(M) = |\psi|^2 \frac{\vec{p}}{m} = |\psi|^2 \frac{\hbar \vec{k}}{m}$$

Loi de conservation de la probabilité de présence :

En utilisant l'équation de Schrödinger et en notant $\rho = |\psi|^2$, on a :

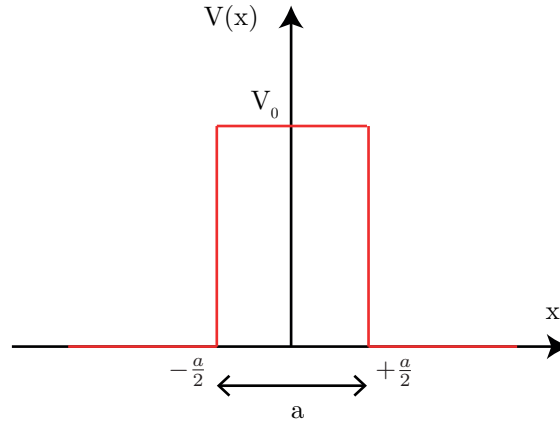
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \vec{J} = 0 \quad (9.13)$$

avec : $\vec{J} = \frac{\hbar}{2im} (\psi * \overrightarrow{\text{grad}} \psi - \psi \overrightarrow{\text{grad}} \psi^*)$.

3 Effet tunnel

3.1 Barrière de potentiel

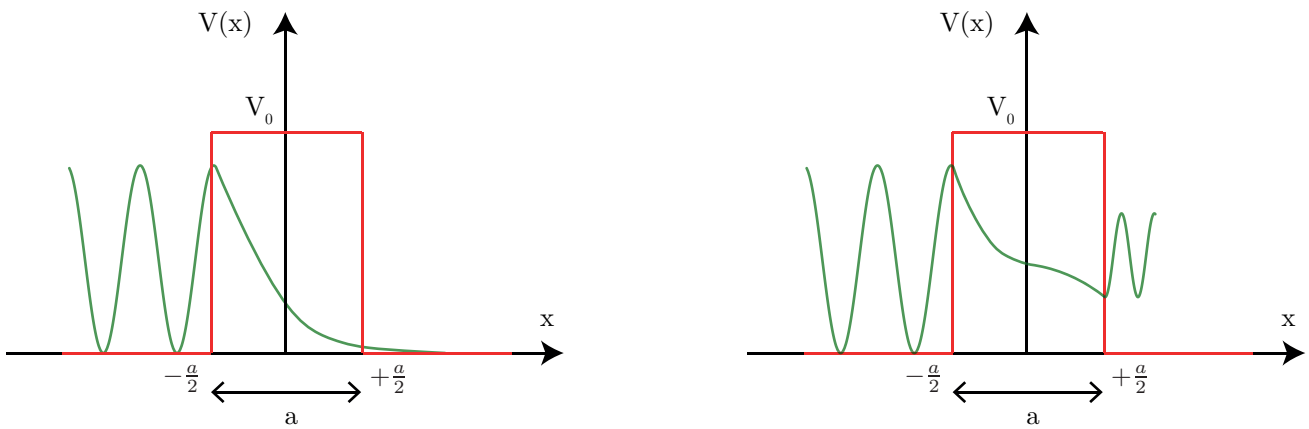
Une barrière de potentiel rectangulaire de largeur a correspond à une énergie potentiel :



Le potentiel associé à chaque zone est donné par :

$$\begin{array}{lll}
 x < -\frac{a}{2} & V(x) = 0 & \text{Zone 1} \\
 x \in \left[-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right] & V(x) = V_0 > 0 & \text{Zone 2} \\
 x > \frac{a}{2} & V(x) = 0 & \text{Zone 3}
 \end{array}$$

Illustration de l'effet tunnel :



Remarque : Analogie de l'avion. En mécanique classique, si l'avion ne possède pas une énergie potentielle suffisante, il ne peut passer au dessus de la montagne. Ce n'est pas le cas pour l'électrons en mécanique quantique qui, s'il ne possède pas assez d'énergie potentielle, peut passer la "montagne" par effet tunnel.

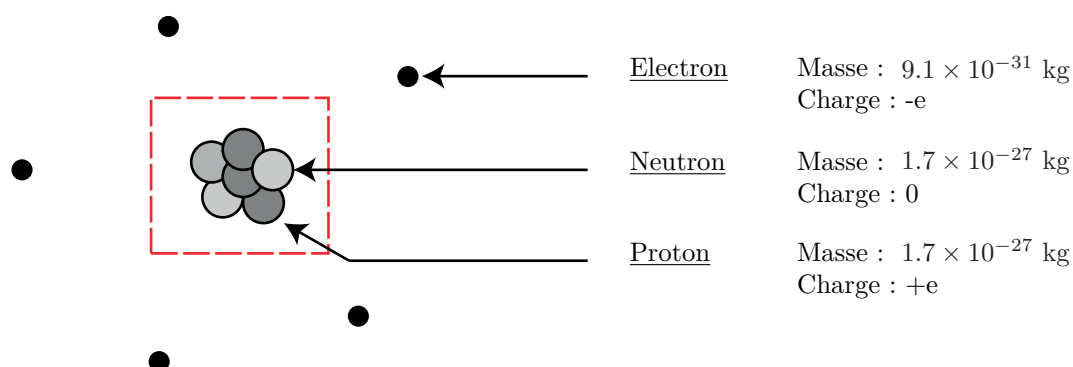
Deuxième partie

Chimie

Atomistique

1 L'élément chimique

1.1 Modèle atomique moderne



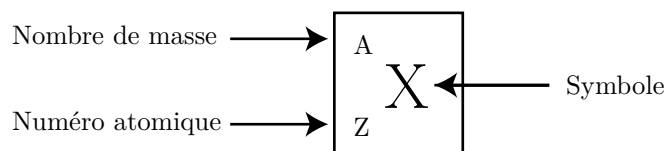
1.2 L'élément chimique

Corps pur simple : corps composé d'un seul type d'élément.

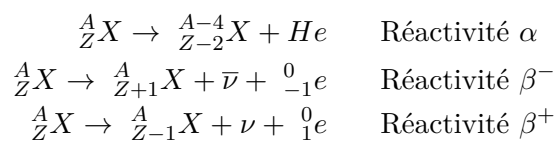
Corps pur composé : plusieurs types d'éléments.

Isotopes : même nombre de protons mais nombre de neutrons différents.

Constante d'Avogadro : $N_a = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

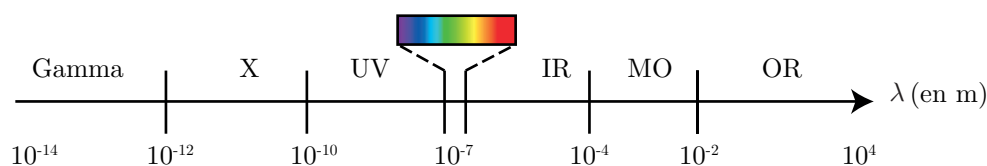


Radioactivité :



2 Modèle quantique de l'atome

2.1 Quantification de l'énergie



$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

Pour les hydrogéoïdes :

$$E_n = \frac{-13.6}{n^2} Z^2 \quad (1.2)$$

2.2 Nombres quantiques

n : nombre quantique **principal** (entier), définit la taille de l'orbitale.

n	1	2	3	4	5
couche	K	L	M	N	O

l : nombre quantique **secondaire** ($0 \leq l \leq n - 1$), définit la forme de l'orbitale.

l	0	1	2	3	4
sous-couche	s	p	d	f	g

m_l : nombre quantique **magnétique** ($-l \leq m_l \leq l$), définit l'orientation de l'orbitale.

m_s : nombre quantique de **spin** ($\pm \frac{1}{2}$).

2.3 Règles de remplissage

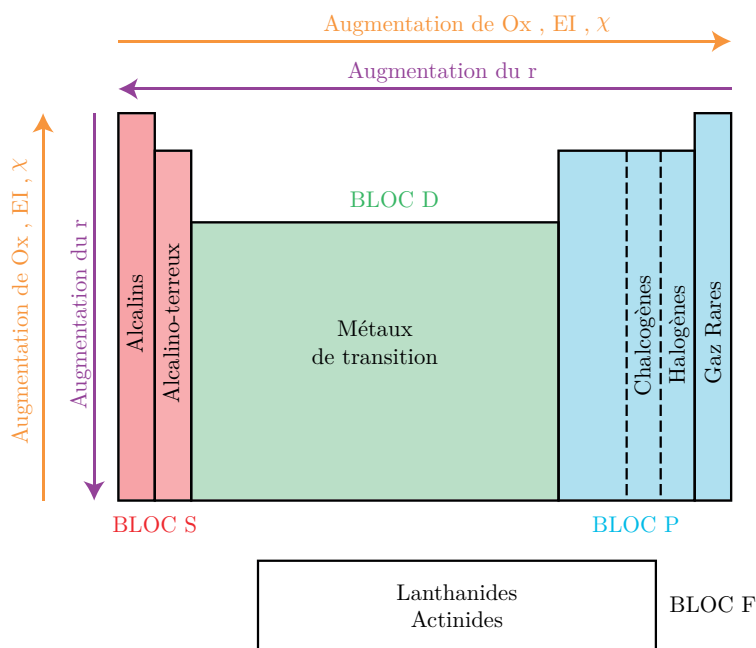
Principe d'exclusion de Pauli : deux électrons ne peuvent avoir leurs 4 nombres quantiques identiques (*ie.* pas le même spin).

Règle de Klechkowski : les orbitales sont remplies par terme ($n + l$) croissant.

Règle de Hund : Pour des niveaux énergétiques dégénérés, les électrons occupent le maximum d'orbitales avec des spins parallèles.

Les **électrons de valences** sont ceux de la couche n la plus grande et $n - 1$ si non remplie.

2.4 La classification périodique



- Le numéro de colonne représente le nombre d'électrons de valence.
- Le numéro de ligne représente la couche la plus grande (n).

Attention : Penser à ajouter 10 aux électrons de valence pour les orbitales p.

3 Chimie orbitale

3.1 Orbitales atomiques

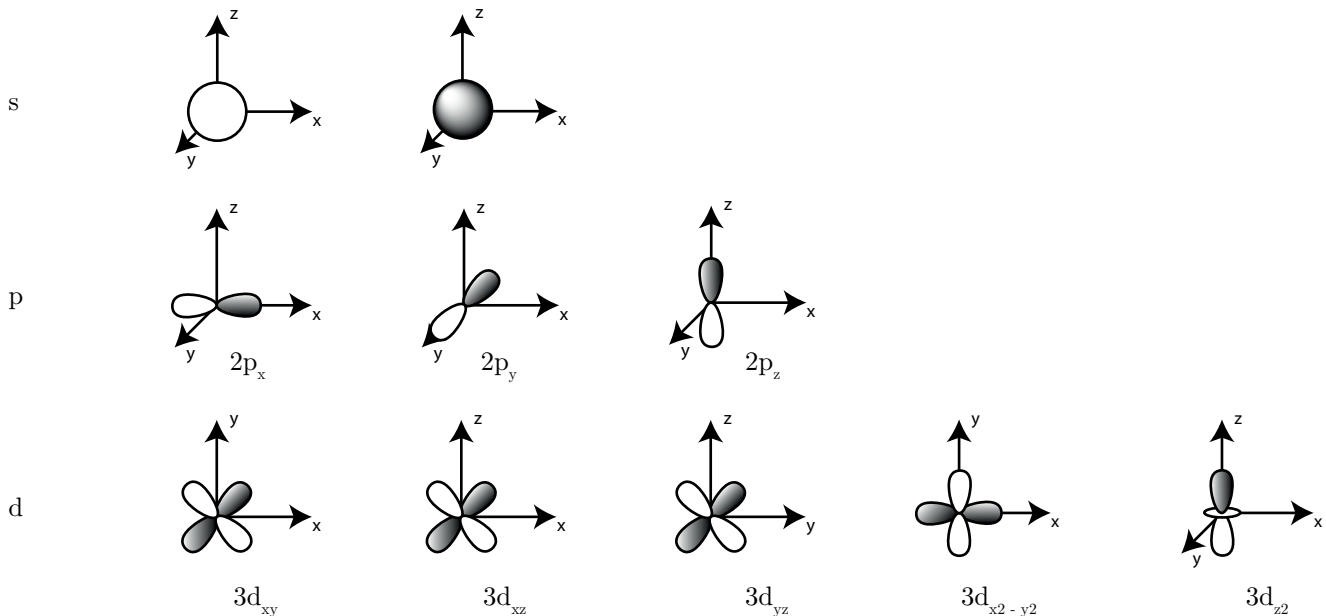
Fonction d'onde :

$$H\psi = E\psi \tag{1.3}$$

Pour les hydrogéoïdes, les variables se séparent :

$$\psi = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \psi) \tag{1.4}$$

Représentation conventionnelle :



3.2 Orbitales moléculaires

Modèle LCAO : Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques

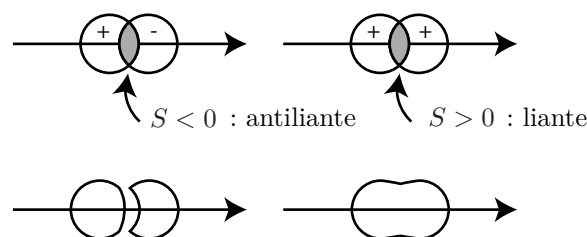
$$\underbrace{\psi}_{OM} = \sum_{i=1}^n c_i \underbrace{\varphi_i}_{OA} \tag{1.5}$$

avec : c_i le poids relatif des OA dans les OM.

Approximation :

- Approximation de Born-Oppenheimer : consiste à considérer le noyau comme immobile (i.e. les noyaux ont une masse très grande devant celle des électrons).
- On considère chaque électron indépendamment des autres.

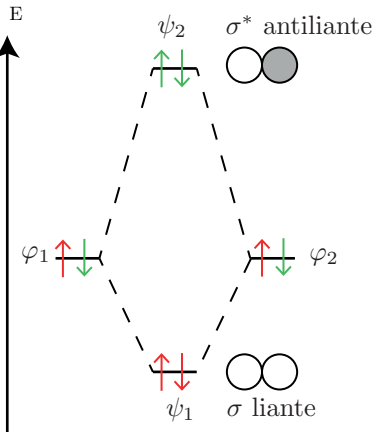
Intégrale de recouvrement :



On distingue deux types de recouvrements :

- Liaison σ formée par un recouvrement axial d'orbitales atomiques s ou p.
- Liaison π formée par un recouvrement latéral d'orbitales atomiques p.

Diatomiques homonucléaires



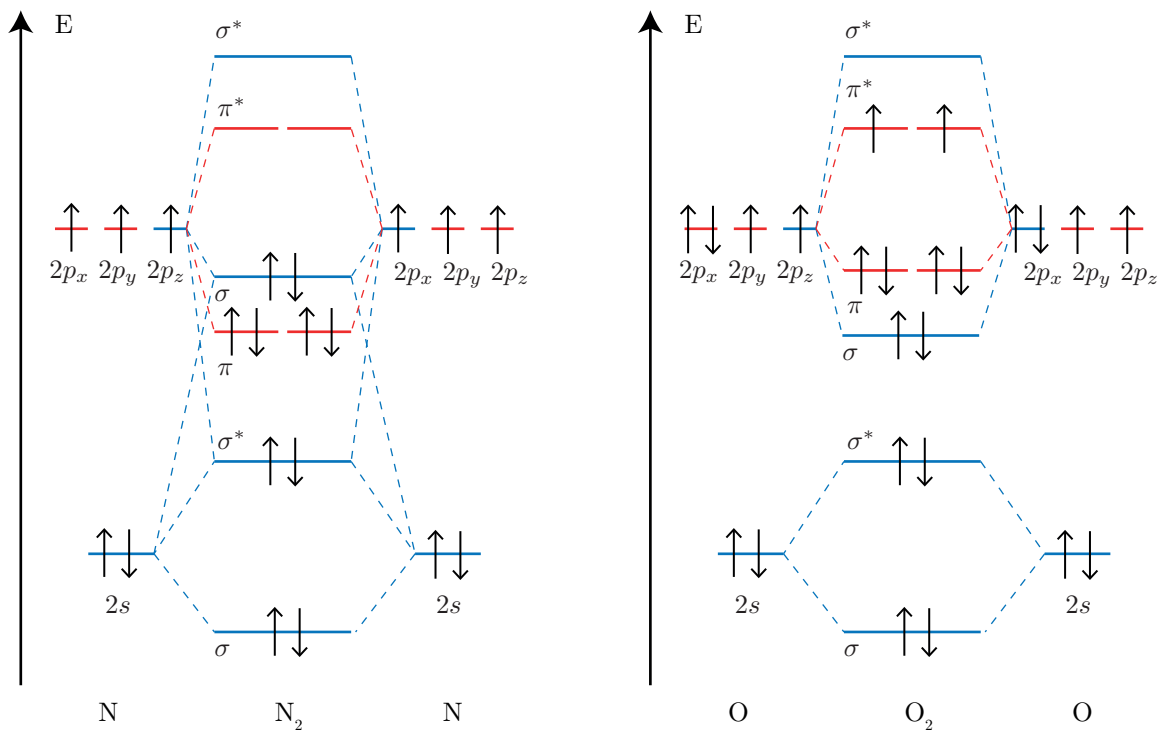
$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\varphi_1 + \varphi_2)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\varphi_1 - \varphi_2)$$

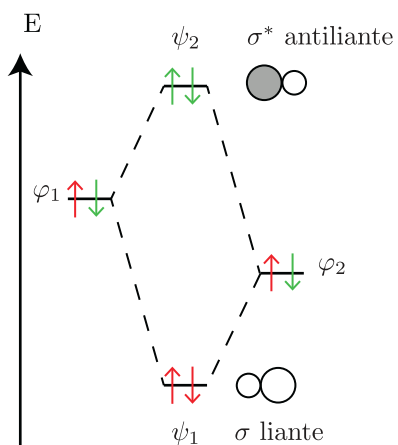
Attention : "L'orbitale antiliante est plus antiliante que l'orbitale liante n'est liante!"

Remarque : On retiendra généralement qu'une interaction à 4 électrons est nécessairement destabilisante (orbitales antiliantes peuplées). Par exemple : H_2 est stable car sa configuration s'écrit : $\sigma^2\sigma^{*0}$. He_2 est instable car sa configuration s'écrit : $\sigma^2\sigma^{*2}$.

Exemple : N_2 et O_2



Diatomiques hétéronucléaires



Attention : Bien prendre garde à la répartition des densités électroniques ici !

3.3 Hybridation

3.4 Méthode des fragments

Cinétique

1 Concepts fondamentaux

1.1 Vitesse de réaction

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (2.1)$$

Vitesse d'apparition/disparition :

$$v_{di} = -\frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} = -v_{fi}$$

Notion d'ordre : Soit $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$, on a un ordre global de réaction $\alpha + \beta$.

La **molécularité** correspond au nombre d'entités moléculaires. Si l'ordre diffère de la molécularité \Rightarrow processus complexe.

1.2 Loi de Van't Hoff

$$v(t) = k \prod_i [A_i]^{\alpha_i} \quad (2.2)$$

Étape cinétiquement déterminante : L'étape cinétiquement déterminante est la plus lente.

2 Cinétique en réacteur fermé

2.1 Lois de vitesse

Ordres 0, 1 et 2

Ordre	Loi de vitesse	Temps de demi-réaction	Unité de k
0	$[A]_t = -akt + [A]_0$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2ka}$	$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
1	$\ln[A]_t = -akt + \ln[A]_0$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{ka}$	s^{-1}
2	$\frac{1}{[A]_t} = akt + \frac{1}{[A]_0}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ak[A]_0}$	$\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{L}$

Ordre 2 par rapport à 2 réactifs

— Cas 1 : $\nu_A = \nu_B \Rightarrow v = \frac{1}{\nu_a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$.

— Cas 2 : $\nu_A \neq \nu_B$ avec $C_{A,0}$ et $C_{B,0}$ en proportions stœchiométriques.

D'où $\frac{C_{A,0}}{\nu_A} = \frac{C_{B,0}}{\nu_B} \Rightarrow C_B = \frac{\nu_A}{\nu_B} C_A$

$$v = k \frac{\nu_A}{\nu_B} [A]^2 \quad (2.3)$$

2.2 Loi d'Arrhenius

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2.4)$$

- E_a est l'énergie d'activation ;
- A est le **facteur de fréquence** qui dépend de la géométrie d'approche des réactifs, de la température...

2.3 Méthode de détermination de l'ordre

Méthode intégrale

- Hypothèse sur l'ordre.
- Intégration des lois cinétiques.
- On trace la courbe en fonction du temps. Si c'est une droite, l'ordre est confirmé...

Méthode différentielle

- On trace $[A]_t = f(t)$.
- On en déduit les tangentes...

Méthode des vitesses initiales

- On compare les vitesses initiales en faisant varier les concentrations initiales.
- Si on double la concentration, la réaction est d'ordre : 0 si la vitesse ne change pas, 1 si elle double, 2 si elle quadruple.

3 Mécanismes réactionnels

3.1 Théorie des collisions

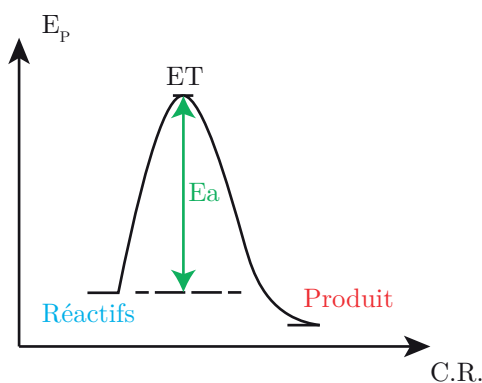
Fréquences de collisions : "Plus les espèces sont concentrées, plus la fréquence des collisions augmente"

$$Z_{AB} \propto C_A \cdot C_B$$

La théorie des collisions permet de rendre compte de la forme de la loi de vitesse et de la variation du coefficient de vitesse k avec T .

MAIS pas de caractère prédictif (on ne peut pas calculer E_A , ni le facteur de probabilité).

3.2 Approche énergétique d'un processus élémentaire



Acte élémentaire : Un acte élémentaire est une action ayant lieu en une étape et traduisant ce qu'il se passe à l'échelle microscopique.

Etat de transition : L'état correspondant à l'énergie potentielle maximale est appelé état de transition (ET).

La différence d'énergie entre l'EI et l'ET est appelé **énergie d'activation** (E_A).

Attention : Bien distinguer état de transition et complexe activé (qui correspond plutôt à la structure de l'état de transition).

Chemin réactionnel : Le chemin réactionnel le plus emprunté est celui qui minimise à tout instant l'énergie potentielle.

Remarque : L'utilisation de **catalyseur** complexifie le chemin réactionnel mais permet de diminuer l'énergie d'activation des étapes.

Intermédiaire réactionnel : On peut voir une transformation chimique comme une succession (ou superposition) de plusieurs actes élémentaires faisant ainsi intervenir des **intermédiaires réactionnels (IR)**.

Ils ne font ni partie de réactifs, ni des produits. Ils ont une durée de vite courte.

Remarque : On les forme par rupture homolytique ou hétérolytique.

La théorie du complexe activé prend en compte $\Delta^\#H^0$ et $\Delta^\#S^0$. En cela, la théorie tient compte de la nature des réactifs et la manière dont ils réagissent (\neq théorie des collisions).

3.3 Approximation des régimes quasi-stationnaires

$$\frac{d[IR]}{dt} = 0 \quad (2.5)$$

L'AEQS est applicable un composé si, après une période d'induction, il est formé difficilement et consommé rapidement.

3.4 Notion de vitesse apparente

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta = k_{app}[B]^\beta$$

Lorsque l'espèce A est en excès, on considère sa concentration constante.

Attention : Si l'espèce considérée est un acide ou une base, on dit qu'il s'agit d'une solution tampon !

Transformations en solution aqueuse

1 Équilibre chimique

1.1 Rappels sur les paramètres intensifs

Ce sont des paramètres ne dépendant pas de la quantité de matière.

$$\begin{aligned}
 x_i &= \frac{n_i}{n_{tot}} && \text{Fraction molaire} \\
 \rho &= \frac{m}{V} && \text{Masse volumique} \\
 p_i &= \frac{n_i}{n_{tot}} \times P_{tot} && \text{Pression partielle} \\
 d &= \frac{\rho}{\rho_{eau}} && \text{Densité}
 \end{aligned}$$

1.2 Transformation chimique

Avancement chimique :

$$\xi = \frac{n_t(i) - n_0(i)}{\nu_i} \quad (3.1)$$

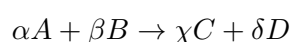
Taux de conversion :

$$\tau = \frac{\xi}{\xi_{max}}$$

Rendement :

$$r = 100\tau$$

1.3 Quotient/Équilibre



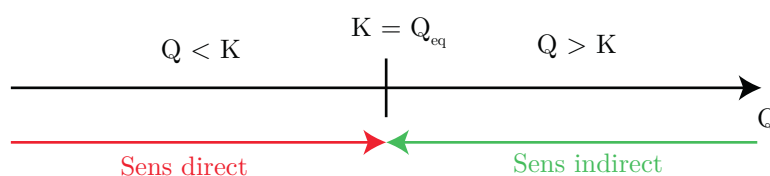
Le **quotient réactionnel** est :

$$Q_R = \frac{(a_C)^\chi \times (a_D)^\delta}{(a_A)^\alpha \times (a_B)^\beta} \quad (3.2)$$

La **constante d'équilibre** s'écrit comme :

$$K = \frac{(a_C)_{(eq)}^\chi \times (a_D)_{(eq)}^\delta}{(a_A)_{(eq)}^\alpha \times (a_B)_{(eq)}^\beta} \quad (3.3)$$

De manière empirique, on considère que si $K < 10^{-3}$ alors la quantité de produits formés va être négligeable devant la quantité de réactifs initialement présents.



1.4 Principe de Le Chatelier

L'évolution du système s'oppose aux perturbations qui lui ont donné naissance.

Par exemple : Si on ajoute un réactif en solution, le système va évoluer dans le sens direct de formation des produits par ce principe... La température ainsi que la pression ont aussi un impact sur l'évolution du système.

2 Équilibre acide-base

2.1 Acides et bases

Dans la **théorie de Brönsted**, un acide (*resp.* base) est une espèce susceptible de céder (*resp.* capter) un proton H^+ .



Un **polyacide** (*resp.* **polybase**) est une espèce susceptible de céder (*resp.* capter) plusieurs proton H^+ .

Une espèce **amphotère** est une espèce chimique qui peut se comporter à la fois comme une base ou un acide (*Ex.* H_2O).

Un **acide fort** (*resp.* **base forte**) est totalement dissocié (*resp.* protonée) en solution.

2.2 Potentiel Hydrogène (pH)

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad (3.4)$$

Attention : Si $pH > 6.5$ pour un acide ou $pH < 7.5$ pour une base, la réaction d'autoprotolyse de l'eau ne pourra être négligée :



2.3 Constantes

Constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]} \quad (3.5)$$

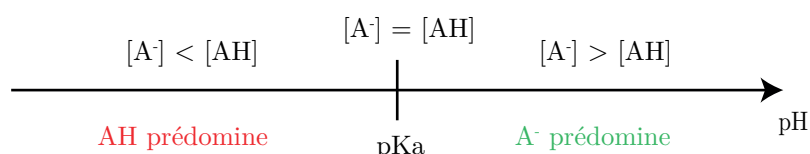
Constante de basicité :

$$K_b = \frac{[AH][HO^-]}{[A^-]} \quad (3.6)$$

On retrouve alors :

$$K_e = K_a \times K_b \quad (3.7)$$

2.4 Diagramme de prédominance



On dit qu'une espèce est **majoritaire** pour $pK_a \pm 1$.

2.5 Méthode de la réaction prépondérante

- On reporte sur un axe de pK_a les couples acido-basiques.
- On entoure les acides et bases présents en solution.
- On sélectionne la réaction entre l'acide le plus fort (*ie.* plus bas en pK_a) et la base la plus forte (*ie.* plus haut en pK_a).
- On fait le tableau d'avancement, on déduit le pH et on vérifie que l'autoprotolyse de l'eau soit négligeable. On peut aussi vérifier le pH calculé sur un axe en s'assurant qu'il se situe bien dans le bon domaine majoritaire ($pH \pm 1$).

Attention : Si l'on est en milieu acide, on notera la concentration en ions H^+ h . Si on est en milieu basique, on notera la concentration en ions HO^- ω et on appliquera la relation :

$$h = \frac{10^{-14}}{\omega} \quad \text{Produit ionique de l'eau}$$

2.6 Titrage acide-base

Trois caractéristiques d'un titrage :

- **Quantitative** : ($K > 10^3$), disparition totale d'au moins un des réactifs.
- **Unique** : une seule réaction a lieu.
- **Rapide** : changement brutal de l'une des propriétés physicochimiques.

Pour un titrage d'acide faible, $pH = pK_a$ à $\frac{V_{eq}}{2}$.

3 Équilibre de complexation

3.1 Les complexes

Les complexes sont composés d'un **atome métallique central** coordonné à des **ligands**. Ce sont des **liaisons de coordination**.

Nomenclature des ligands

Ligands anioniques		Ligands neutres	
F^-	fluoro	CH_3NH_2	méthylamine
Cl^-	chloro	CH_3	méthyl
SO_4^{2-}	sulfato	C_5H_5N	pyridine
HO^-	hydroxo	H_2O	aqua
CN^-	cyano	CO	carbonyle
		NH_3	ammine

Ligand monodentate : un seul atome du ligand peut se lier à l'atome central.

Ligand polydentate : plusieurs atomes peuvent se lier à l'atome central.

Ligand ambidenté : le ligand se lie par l'un ou l'autre de ses atomes (*cf.* formes mésomères de SCN^- .)

Nomenclature des complexes

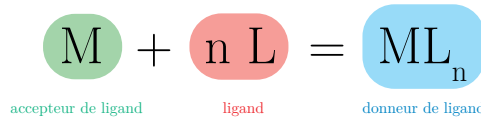
Anionique :

complexe + [ligands][métal] "ate" + nombre d'oxydation

Cationique/neutre :

complexe + [ligands][métal] + nombre d'oxydation

3.2 Stabilité des complexes



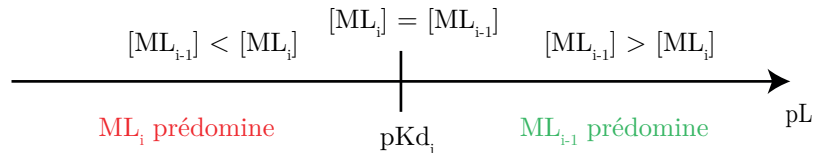
$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n} = \frac{1}{K_d} \tag{3.8}$$

avec : β_n la constante **globale** de formation du complexe, K_d la constante **globale** de dissociation du complexe.

Attention : À ne pas confondre avec les constantes successives de formation du complexe (K_{fi}).

$$pK_d = -\log K_d = \log \beta_n \tag{3.9}$$

On peut obtenir les diagrammes de prédominance t.q. :

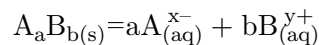


$$pL = pK_{di} + \log \frac{[\text{accepteur}]}{[\text{donneur}]} \tag{3.10}$$

4 Équilibre de précipitation

Un **précipité** est un dépôt solide, en équilibre avec la solution surnageante.

4.1 Produit de solubilité



$$K_S = [\text{A}^{x-}]^a [\text{B}^{y+}]^b \tag{3.11}$$

Dans la majorité des cas, la dissolution d'un solide est un processus endothermique ($\Delta_r H^0 > 0$).

4.2 Solubilité

$$s = \frac{n(A)}{V} \text{ en mol.L}^{-1} \quad \text{ou} \quad s = \frac{m(A)}{V} \text{ en g.L}^{-1} \tag{3.12}$$

4.3 Condition de précipitation

$$Q \geq K_S \text{ la solution doit être saturée...} \quad (3.13)$$

4.4 Effet d'ion commun

Si l'on dissout du sel dans une solution de HCl, la présence d'ions Cl^- en solution diminue fortement la solubilité du sel : c'est l'**effet d'ions communs**.

4.5 Compétitions

La solubilité d'un sel basique (*resp.* acide) augmente lorsque le *pH* de la solution diminue (*resp.* augmente).

La participation de l'un des ions A^{x-} ou B^{y+} à la formation d'un complexe augmente la solubilité de $\text{A}_a\text{B}_b(\text{s})$.

5 Équilibre d'oxydoréduction

cf. Partie II, Chapitre 7 - Électrochimie

6 Électrodes en chimie analytique

- Pour mesurer un *pH* : électrode de verre (reconnaissable par la bille en verre au bout).
- Pour mesurer une concentration en ions Ag^+ : électrode d'argent.
- Pour mesurer un potentiel : électrode de platine.

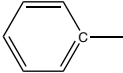
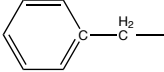


En potentiométrie, on mesure une différence de potentiel. On mesure alors cette différence entre l'électrode de platine et une électrode de référence (calomel saturé ou électrode à hydrogène).






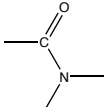
Structure de la matière

1 Nomenclature

Chaîne carbonée principale	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Radical	meth-	éth-	prop-	but-	pent-	hex-	hept-	oct-	non-

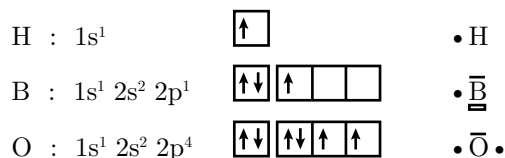
Pour les groupements alkyles, on rajoute le suffixe *-yl* et on les place en préfixe.

Nom	Représentation	Notation
Phényle		-Ph
Benzyle		-Bn
Isopropyle		-iPr
Tertiobutyle		-tBu

Groupement	Représentation	Notation
Alcane		radical- ane
Alcène		radical- ène
Acide carboxylique		acide radical- oïque
Aldéhydes		radical- al
Alcool		radical- ol
Cétone		radical- one
Amines		radical- amine
Amides		radical- amide

2 Molécules et solvants

2.1 Modèle de Lewis

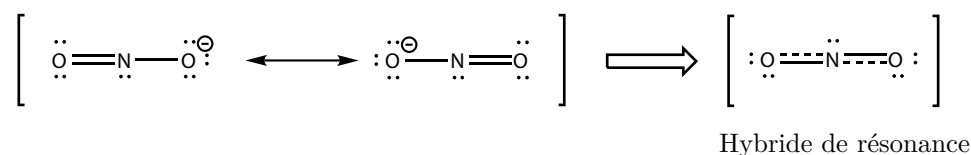


Règle du duet : La couche K ne peut contenir au maximum 2 électrons.

Règle de l'octet : Les autres couches peuvent en contenir 8 au maximum.

Remarque : Quelques exceptions comme les acides de Lewis et les électrons célibataires.

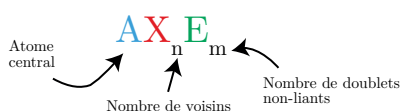
2.2 Mésonérie



Une forme est plus probable (**notion de poids statistique**) si :

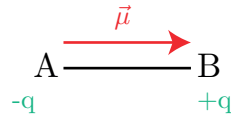
- la règle de l'octet est respectée,
- il y a un minimum de charges partielles,
- les charges partielles sont placées sur les atomes adéquats.

2.3 Théorie VSEPR



$m + n$	Représentation	Géométrie
1	$\text{A}-\text{X}$	Linéaire
2	---A---	Linéaire
3		Triangulaire ou coudée ($m = 1$)
4		Tétraèdre, pyramide trigonale, coudée
5		Bipyramide trigonale
6		Octaèdre, pyramide à base carrée, carré

2.4 Polarité



$$\vec{\mu} = q \overrightarrow{AB} \tag{4.1}$$

avec : μ le moment dipolaire (D), q la charge portée par les atomes (C) et AB la longueur de la liaison (m).

$$1D = 3.33 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

Pourcentage de caractère ionique :

$$\vec{\mu} = (\delta e) \overrightarrow{AB} \tag{4.2}$$

avec :

$$\text{Liaison covalente} \quad 0 \leq \delta \leq 1 \quad \text{Liaison ionique}$$

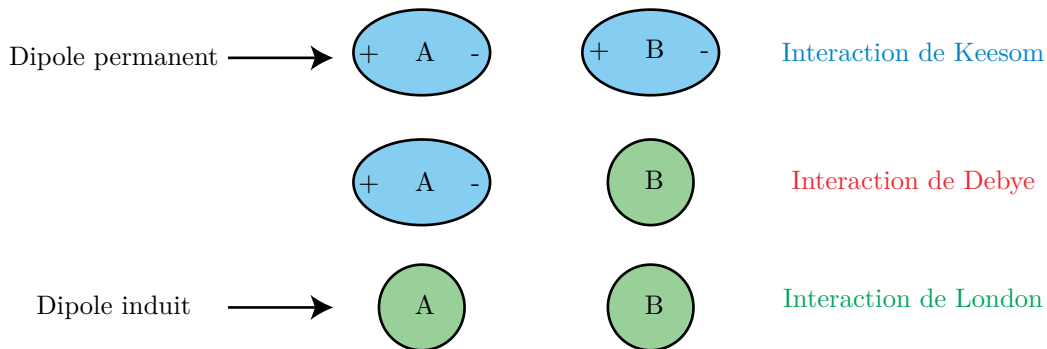
Le **moment dipolaire d'une molécule** s'obtient en faisant la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons.

Un composé polaire protique sera plus soluble dans un solvant polaire protique.

3 Forces intermoléculaires

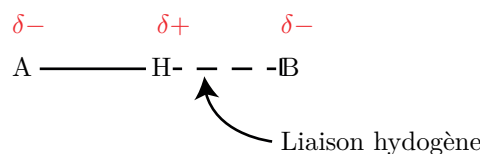
3.1 Interactions de Van Der Waals

- Forces électrostatiques attractives entre molécules.
- Faible énergie (de **1 à 10** kJ.mol^{-1}).
- Courte portée (quelques **centaines de pm**).



$$E_{K,L,D} = -\frac{K_{K,L,D}}{d^6}$$

3.2 Liaison hydrogène



- Forces électrostatiques attractives inter ou intramoléculaires.
- Énergie plus élevée (de **1 à 40** kJ.mol^{-1}).

4 Stéréochimie

4.1 Isoméries

Deux isoméries :

- **Isomères de constitution** : même formule brute mais ordre ou nature des liaisons différents.
- **Stéréoisomères** : dispositions des atomes dans l'espace différentes.

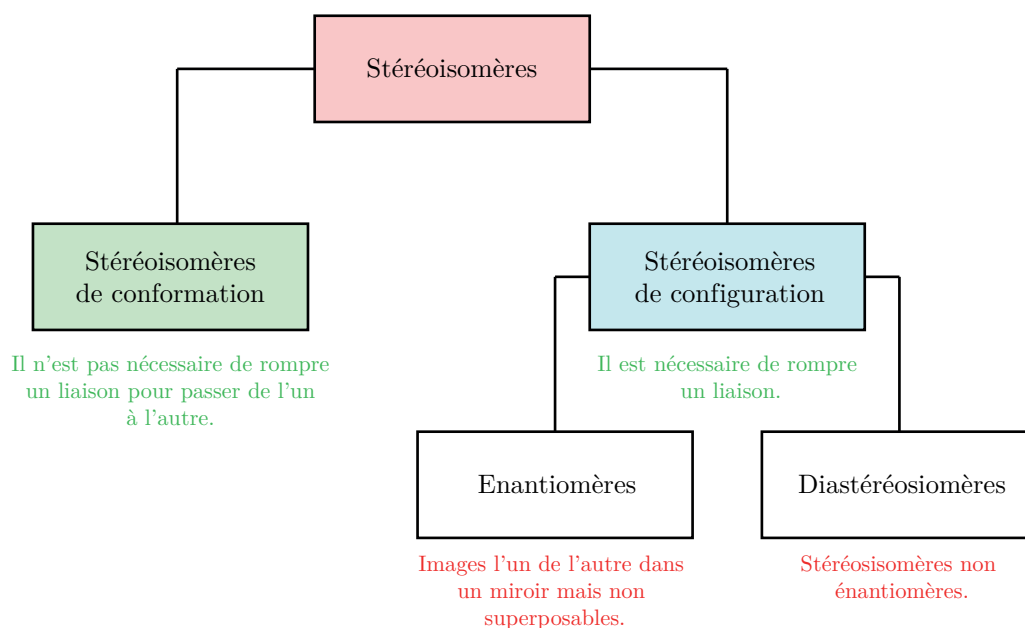
Nombre d'insaturations :

$$n_i = \frac{2 \times n(IV) + n(III) - n(I) + 2}{2} \quad (4.3)$$

avec : $n(IV)$ le nombre d'atomes tétravalents (C,Si,...)
 $n(III)$ le nombre d'atomes trivalents (N,P,...)
 $n(I)$ le nombre d'atomes monovalents (H,F,Cl,...)

Attention : Aux macrocycles qui comptent pour une insaturation !

4.2 Stéréoisomères



Nombre de stéréoisomères : 2^n avec n le nombre de centres stéréogènes (carbones asymétriques et doubles liaisons).

4.3 Chiralité

Un objet est dit **chiral** s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

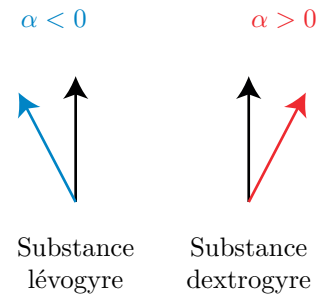
Attention : Les molécules qui possèdent un plan ou un centre de symétrie sont **achirales**.

L'**activité optique** est la propriété que possède une molécule chirale d'interagir avec les rayonnement électromagnétiques.

Loi de Biot :

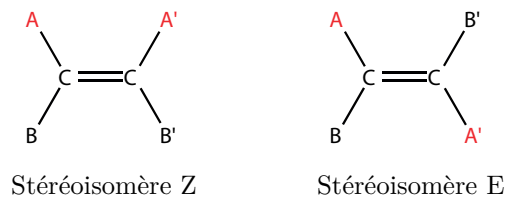
$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^{\theta} \cdot l \cdot c \quad (4.4)$$

avec : α le pouvoir rotatoire (\check{r})
 $[\alpha]_{\lambda}$ le pouvoir rotatoire spécifique ($\check{r} \cdot dm^{-1} \cdot g^{-1} \cdot cm^3$)
 l la longueur de la cuve (dm)
 c la concentration de l'échantillon ($g \cdot cm^{-3}$)



Deux composés ayant des pouvoirs rotatoires opposés sont énantiomères l'un de l'autre. Un composé meso (qui est un stéréoisomère achiral) n'a pas de pouvoir rotatoire.

4.4 Stéréoisomérisation Z/E

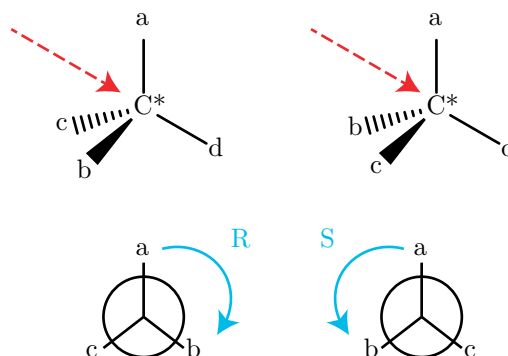


Règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP) :

- Un atome de numéro atomique Z plus élevé a la priorité sur un atome de numéro atomique plus faible.
- En cas d'égalité au premier rang, on applique la même règle au rang 2 etc...
- Une liaison multiple équivaut à plusieurs liaisons simples

4.5 Stéréoisomérisation R/S

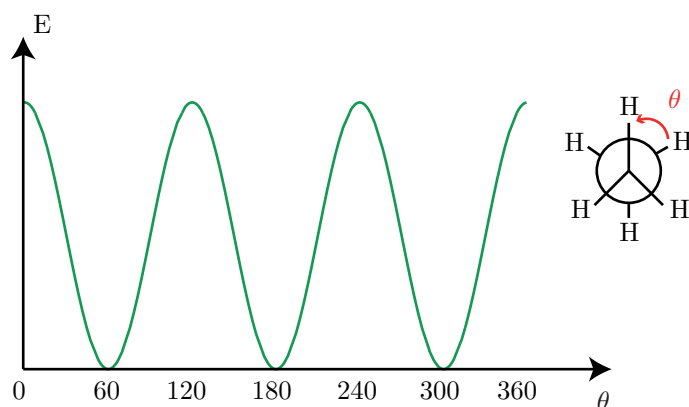
Un atome est dit **asymétrique** s'il est tétraédrique et lié à 4 groupements différents. Ici, on a $a : a > b > c > d$ d'après les règles CIP.



4.6 Représentation de Newman

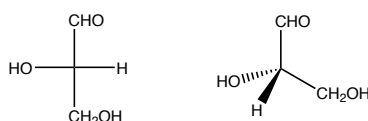
Exemple : Pour l'éthane, on regarde la molécule selon l'axe C-C. Plusieurs conformations, correspondant à plusieurs énergies, sont alors possibles.

Cette représentation permet de définir les conformations plus stables en énergie.



4.7 Représentation de Fischer

Dans le représentation de Fischer, les liaisons horizontales pointent vers l'avant et les liaisons verticales vers l'arrière :



5 Spectroscopie

5.1 Spectroscopie d'absorption

Loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I_S} = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot c \quad \text{Absorbance} \quad (4.5)$$

avec : ϵ_λ le coefficient d'extinction molaire ($L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$)
 I_0 l'intensité du faisceau avant la cuve
 I_S l'intensité en sortie

$$T = \frac{I_S}{I_0} \quad \text{Transmittance} \quad (4.6)$$

5.2 Spectroscopie UV-Visible

Effet de la conjugaison : ΔE diminue avec la conjugaison donc λ augmente.
 Effet du ligand : dépendance de la nature du ligand et du centre métallique.

La spectroscopie UV-Visible est utilisée pour le tracé de courbes d'étalonnage et le suivi cinétique de réactions.

5.3 Spectroscopie IR

La spectroscopie IR mesure les **vibrations des liaisons**.

- $\sigma < 1300 \text{ cm}^{-1}$: empreinte digitale (élongation/déformation) ;
- $\sigma > 1300 \text{ cm}^{-1}$: groupes caractéristiques (vibrations d'élongation).

Effet de la mésomérie : diminution de σ

Bandes caractéristiques :

- Vibration OH : $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$, forte, large (forme de patate) ;
- Vibration CH : $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$, forte, large ;
- Vibration CO : $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$, forte.

5.4 Spectroscopie RMN

La spectroscopie RMN consiste en l'étude du noyau. On considère les noyaux avec des moments magnétiques et on applique des variations de champ magnétique.

Déplacement chimique : δ en *ppm*.

$$\delta = (\sigma_{ref} - \sigma_{ech}) \times 10^6 \quad (4.7)$$

Blindage : En présence d'un environnement électronique, le champ \vec{B} ressenti par le proton est inférieur au champ ressenti par un proton seul.

Le ΔE diminue donc. Par $\Delta E = h\nu$, on voit que la fréquence est aussi abaissée.

Ainsi, si le proton a pour voisin un atome très électronégatif, on dira qu'il est **déblindé**. Le déplacement chimique **augmente** alors.

Courbe d'intégration : La courbe d'intégration est proportionnel nombre de protons concernés par le signal.

Couplage : la multiplicité d'un signal dépend des protons portés par le carbone voisin.

Nb. de protons	0	1	2	3	4	5
Nb. de pics	1	2	3	4	5	6
Nom	(singulet)	(doublet)	(triplet)	(quadruplet)	(quintuplet)	6 (sextuplet)

6 Cristallographie

6.1 Définitions

Cristal parfait : Assemblage de mailles parallélépipédiques.

Maille : partie à partir de laquelle on peut reconstruire tout le cristal par translation.

Population (multiplicité) : nombre d'atomes contenus dans la maille.

- Sphère sur un sommet : $\frac{1}{8}$.
- Sphère au milieu d'une face : $\frac{1}{2}$.
- Sphère au milieu d'une arête : $\frac{1}{4}$.

Coordinance : nombre d'entités en contact avec une même entité.

Compacité : rapport entre le volume réellement occupé par les entités de la maille et le volume total de la maille.

$$C = \frac{V_{occup}}{V_{maille}}$$

Masse volumique :

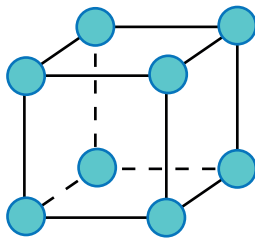
$$\rho = \frac{m_{maille}}{V_{maille}} = \frac{\sum_i N_i M_i}{N_A V_{maille}} \quad (4.8)$$

avec : N_i le nombre d'entités de type i , M_i la masse molaire de l'entité de type i .

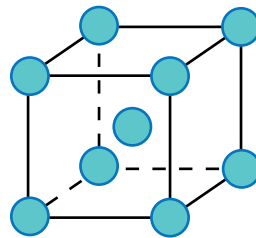
6.2 Modèles de mailles

Système cristallin	Nature de la maille	Paramètres cristallins
Cubique	Cube	$a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Quadratique	Prisme droit à base carrée	$a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Orthorhombique	Prise droit à base rectangulaire	$a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclinique	Prisme incliné à base rectangulaire	$a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$
Rhomboédrique	Rhomboèdre	$a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonale	Prisme droit à base losange	$a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Triclinique	Parallélépipède quelconque	$a \neq b \neq c$ et $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

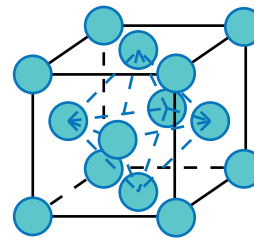
6.3 Les mailles cubiques



Maille cubique simple (CS)

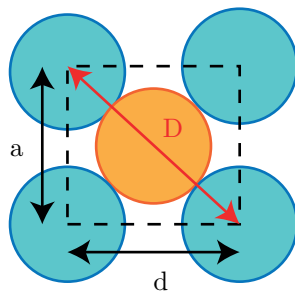
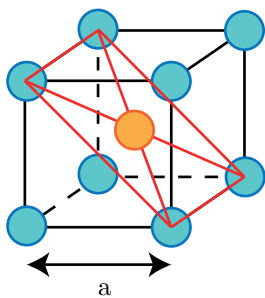


Maille cubique centrée (CC)



Maille cubique faces centrées (CFC)

La maille CC



$$d = a\sqrt{2}$$

$$D = a\sqrt{3}$$

$$D = 4 \times R$$

On a alors : $R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

Coordinance : 8 atomes.

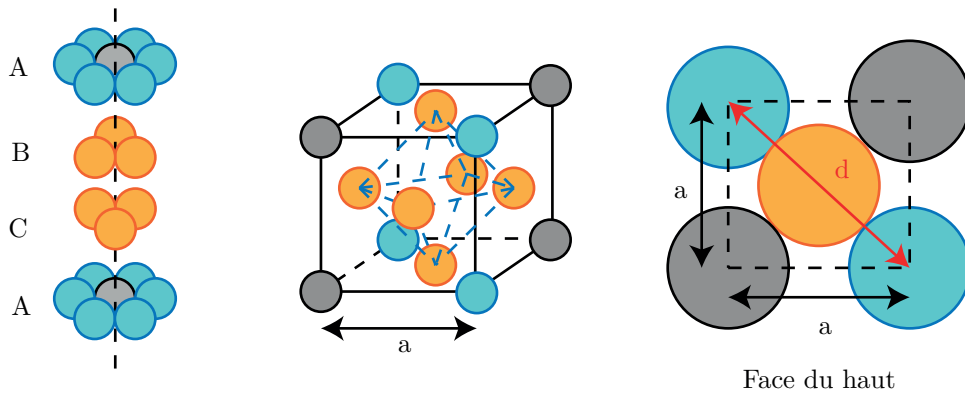
Compacité : $C = 68\%$.

Masse volumique :

$$\rho = \frac{N \times M}{N_A \times a^3}$$

La maille CFC

La maille CFC est de type ABC :



Population : 4 atomes.

Coordinance : 12 atomes.

Compacité : $C = 74\%$, c'est un système compact.

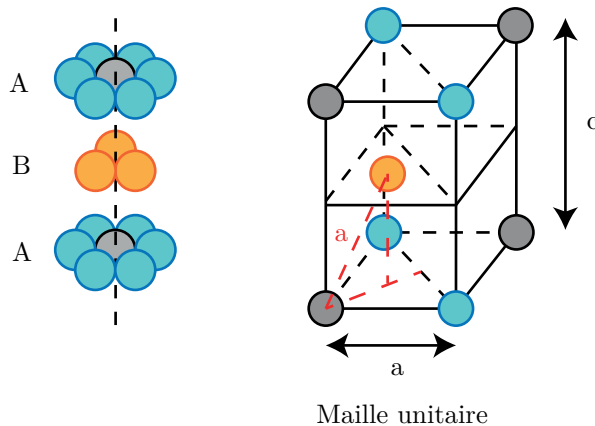
Masse volumique :

$$\rho = \frac{N \times M}{N_A \times a^3}$$

Sites octaédrique : La maille CFC possède 4 sites octaédriques sur les arêtes et au centre ($12 \times \frac{1}{4} + 1$).

Sites tétraédriques : La maille CFC possède 8 sites au centre des 8 carrés d'arête $\frac{a}{2}$.

6.4 Les mailles hexagonales



Population : 2 atomes.

Coordinance : 12 atomes.

Compacité : $C = 74\%$, c'est un système compact.

6.5 Types de cristaux

- Cristaux métalliques : empilement d'atomes dont la cohésion est assurée par des liaisons métalliques *Ex.* Fe, Al.
- Cristal ionique : Empilement d'ions dont la cohésion est assurée par des liaisons ioniques *Ex.* NaCl.
- Cristal covalent : Empilement d'atomes dont la cohésion est assurée par des liaisons covalentes *Ex.* C diamant.
- Cristal moléculaire : Empilement de molécules dont la cohésion est assurée par des liaisons faibles *Ex.* H₂O , I₂.

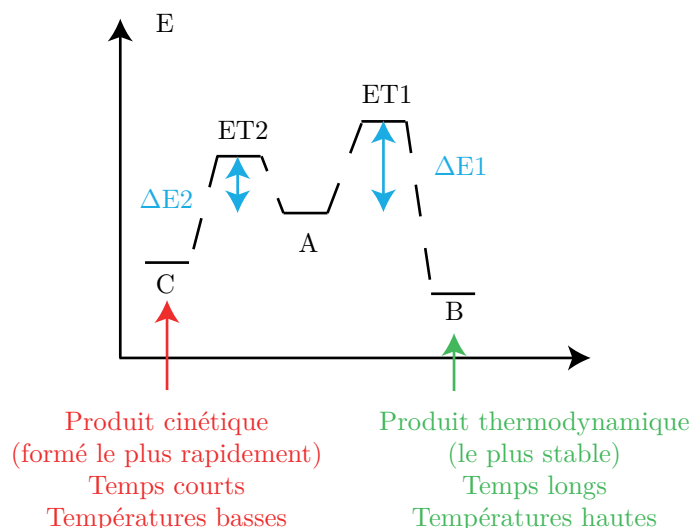
Chimie organique

1 Éléments de réactivité

1.1 Sélectivité

- **Chimiosélectivité** : dans le cas de molécules polyfonctionnelles, réaction qu'avec certains groupes du substrat.
- **Régiosélectivité** : création d'une liaison sur atome particulier.
- **Stéréosélectivité** : formation préférentielle d'un produit.
- **Stéréospécifique** : stéréochimie dépend de la stéréochimie du réactif.

Pour contrôler la sélectivité :



Postulat de Hammond : deux états proches en énergie se ressemblent.

Remarque : Utile pour étudier les états de transition tardifs (proches des produits) !

1.2 Propriétés électroniques

La **polarisabilité** définit la capacité d'un composé apolaire à se polariser (dépend de la taille du nuage électronique).

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E} \quad (5.1)$$

Effet inductif : transmission de la polarisation le long d'une liaison σ d'une molécule.

- Les groupements plus électronégatifs que le carbone sont **inductifs attracteur (-I)**. On a une diminution du pK_a .
- Les groupements moins électronégatifs que le carbone sont **inductifs donneur (+I)**. On a une augmentation du pK_a et les carbocations sont plus stabilisés. *Ex.* Li, Mg, ...

Effet mésomère : déplacement d'une liaison π .

- Un groupement est dit **mésomère attracteur (-M)** s'il est capable d'attirer un doublet non liant. *Ex.* COOR, COOH, CHO, ...
- Un groupement **mésomère donneur (+M)** est capable de céder un doublet. *Ex.* O⁻, NH₂, OH, ...

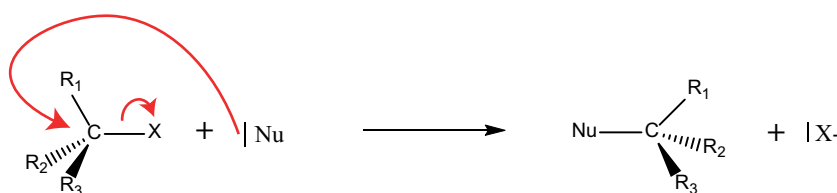
L'effet mésomère est prépondérant sur l'effet inductif. Il entraîne une diminution du pK_a (*Ex.* Alcool, phénol) et stabilise les carbocations.

Attention : Pour les halogènes, c'est l'effet inductif qui l'emporte!

2 Réactivité des dérivés halogénés

2.1 SN2

Mécanisme :



La réaction est d'ordre 2 : $v = k[RX][Nu]$.

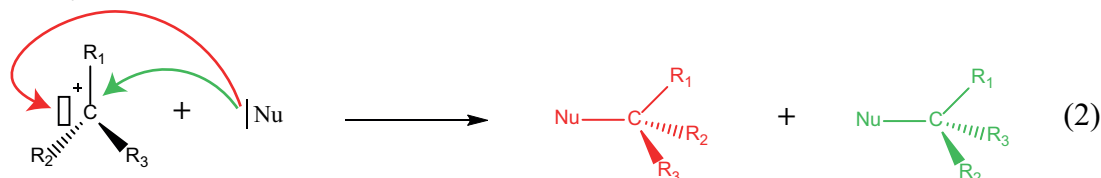
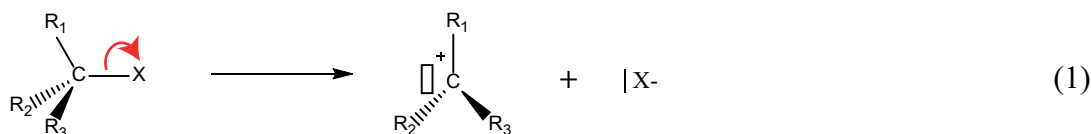
Sélectivité : Stéréosélective et Stéréospécifique

Facteurs :

- Classe du dérivé : R^I-X > R^{II}-X > R^{III}-X ;
- Nature du nucléofuge : R-I > R-Br > R-Cl > R-F ;
- Nature du nucléophile : polarité, gêne stérique, force et concentration.

2.2 SN1

Mécanisme :



La réaction est d'ordre 1 : $v = k[RX]$.

Sélectivité : Attaque de part et d'autre du plan : pas de stéréosélectivité.

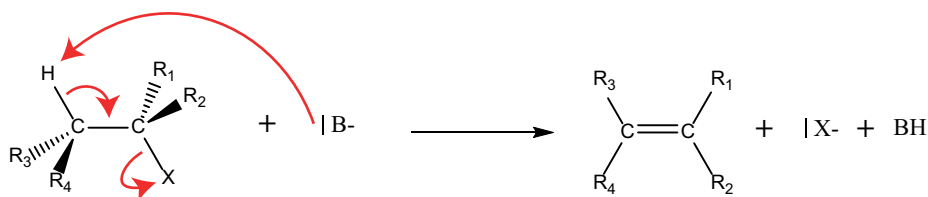
Facteurs :

- Classe du dérivé : R^I-X < R^{II}-X < R^{III}-X ;
- Nature du nucléofuge : R-I > R-Br > R-Cl > R-F.

La SN2 sera alors favorisée pour des halogénures primaires, la SN1 pour des tertiaires.

2.3 E2

Mécanisme :



La réaction est d'ordre 2 : $v = k[RX][B^-]$.

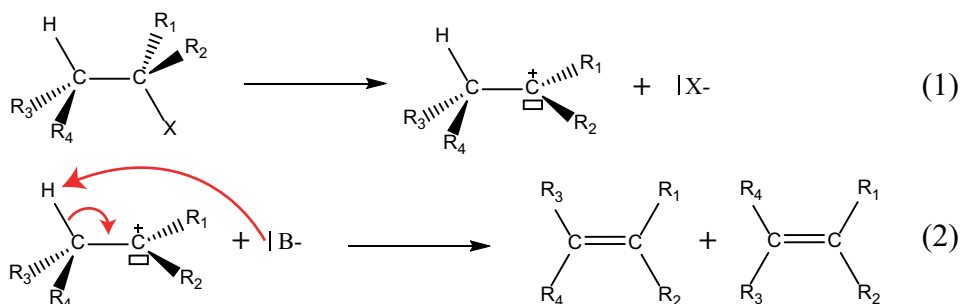
Sélectivité : Diastéréospécifique et régiosélectivité selon Zaitsev.

Facteurs :

- Base forte et chauffage ;
- Classe du dérivé : $R^I-X < R^{II}-X < R^{III}-X$;
- Ralentie par un solvant polaire.

2.4 E1

Mécanisme :



La réaction est d'ordre 1 : $v = k[RX]$.

Sélectivité : Préférentiellement diastéréoisomère E, pas de stéréospécificité, régiosélective : formation du composé le plus substitué.

Facteurs :

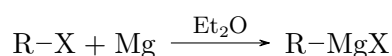
- Classe du dérivé : $R^I-X < R^{II}-X \ll R^{III}-X$;
- Base faible diluée ;
- Accélérée avec une augmentation de polarité du solvant.

2.5 Compétition SN/E

	Élimination	Substitution
Température	Elevée	Basse
Base/Nucléophile	Base forte ou base encombrée	Bon nucléophile (peu basique et peu encombré)
Encombrement	C_α peu encombré	C_α encombré
RX	$R^{III}-X$	R^I-X

Résumé : Substitution Nucléophile Élimination	Substitution nucléophile		Élimination	
	S_N1	S_N2	$E1$	$E2$
<ul style="list-style-type: none"> • 2 actes élémentaires • Passage par un IR • Pas de stéréosélectivité • $v = k.[RX]$ <ul style="list-style-type: none"> • Solvant protique et polaire 	<ul style="list-style-type: none"> • 1 acte élémentaire • ET uniquement • Stéréospécifique • $v = k.[RX].[Nu]$ <ul style="list-style-type: none"> • Solvant aprotique et polaire 	<ul style="list-style-type: none"> • 2 actes élémentaires • Passage par un IR • Régiosélectivité de Zaitzev • Stéréosélectivité • $v = k.[RX]$ <ul style="list-style-type: none"> • Solvant protique et polaire 	<ul style="list-style-type: none"> • 1 acte élémentaire • ET : H et X position décalée ANTI • Stéréospécifique ANTI • Régiosélectivité si possibilité • $v = k.[RX].[B]$ <ul style="list-style-type: none"> • Solvant aprotique polaire 	
Dérivés RX primaires	NON <i>(sauf si stabilisation particulière du carbocation)</i>	OUI	NON	OUI
Dérivés RX Secondaires	Possible (nucléophile faible)	Possible (nucléophile bon)	Possible (base faible)	OUI (base forte)
Dérivés RX tertiaires	OUI	NON	Possible (base faible)	OUI (base forte et base encombrée)

3 Réactivité des organomagnésiens



L'organomagnésien est aussi appelé "réactif de Grignard".

Conditions :

- Garde à $CaCl_2$ ou sous atmosphère inerte.
- Ajout de R-X lent.
- Solvant stabilisant l'organomagnésien.
- Milieu anhydre.

La réaction de Wurtz est une réaction parasite qui forme le composé R-R'.
Les organomagnésiens sont des bases fortes ($pK_a = 50$).

4 Activation et protection de fonctions

4.1 Réactivité des alcools

Attention : Plus un atome est électronégatif, **moins** il est nucléophile !

L'activation d'une molécule permet d'augmenter la vitesse de réaction.

Activation nucléophile

Pour former un alcoolate, on utilise :

- Une base forte : Amidures (NH_2^- , LDA, $pK_a = 35$), Organométallique ($RMgX$, RLi , $pK_a = 50$).
- Un métal réducteur (*Ex.* Na).

Synthèse de Williamson :

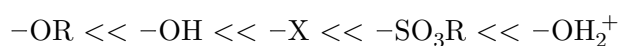


Activation électrophile

- Avec un acide de Brønsted (H^+) ou un acide de Lewis (ZnCl_2).
- Par transformation de la fonction alcool : par le chlorure d'APTS et formation d'un bon groupe partant OTs.

Bilan

Classement des groupes partants :

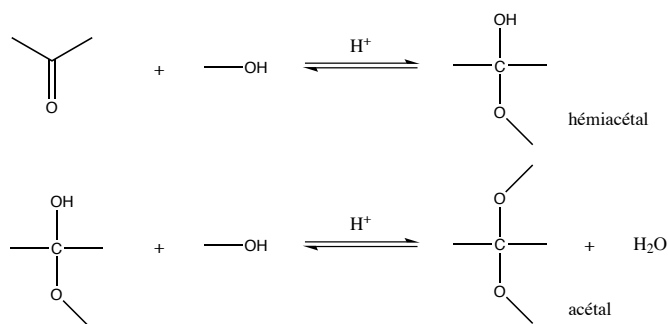


4.2 Réactivité des composés carbonylés

Activation électrophile : avec l'APTS (acide fort soluble dans de nombreuses phases organiques).

L'activation est nécessaire ici car le carbone n'est pas assez électrophile.

Acétalisation :

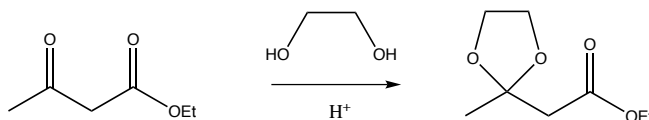


4.3 Protection de groupes caractéristiques

Un groupe protecteur doit vérifier les conditions suivantes :

- Il doit réagir de façon sélective avec la fonction à protéger,
- Il doit être inerte dans les conditions réactionnelles choisies,
- La réaction de protection doit être renversable.

Formation d'un acétal : ce sont des groupes protecteurs des composés carbonylés.



On déprotège avec une **hydrolyse en milieu acide**.

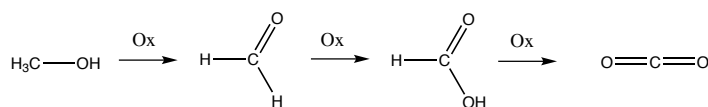
Protection des alcools :

- Formation d'éther-oxydes **Williamson** : ce sont des groupes protecteurs des alcools.
- THP
- Ethers benzyliques
- Ethers silylés

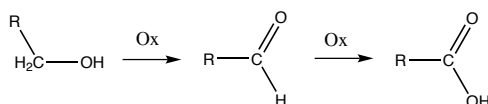
5 Conversion par oxydoréduction

5.1 Oxydation des alcools

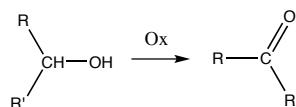
Alcool nulnaire



Alcool primaire



Alcool secondaire



Pour s'arrêter à l'aldéhyde :

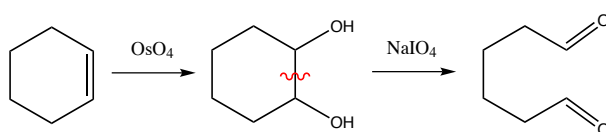
- Réactif de Sarett (CrO_3 + pyridine dans pyridine)
- Réactif de Collins (CrO_3 + pyridine dans dichlorométhane)
- PCC

Sinon, pour aller jusqu'à l'acide carboxylique (oxydants forts) :

- HMnO_4 , KMnO_4 , H_2SO_4 ;
- Réactif de Jones (CrO_3 + H_2SO_4 + acétone).

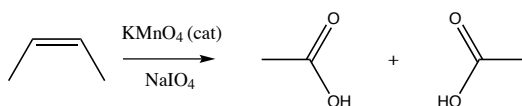
5.2 Oxydation des alcènes

Lemieux-Johnson



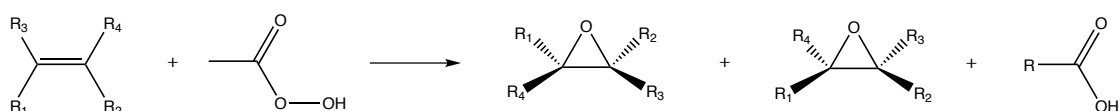
Lemieux-Von Rudloff

:



5.3 Synthèse des époxydes

Époxydation



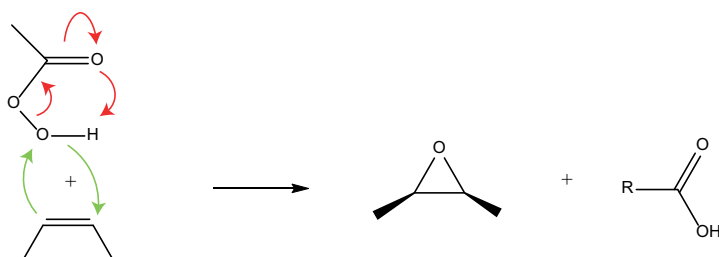
Conditions : Peracide le plus utilisé : m-CPBA ; Solvant : dioxane à 0 degrés.

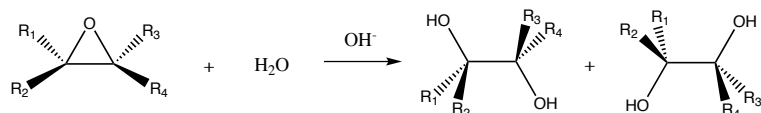
Sélectivité :

Stéréospécifique, stéréochimie syn ; on obtient deux énantiomères de l'époxyde.

Régiosélective : réagit avec l'alcène le plus substitué.

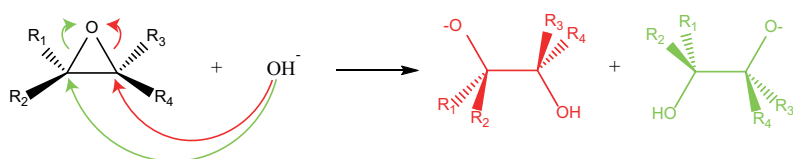
Mécanisme :



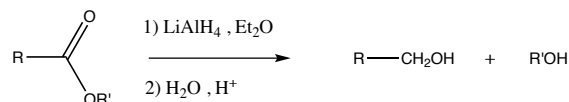
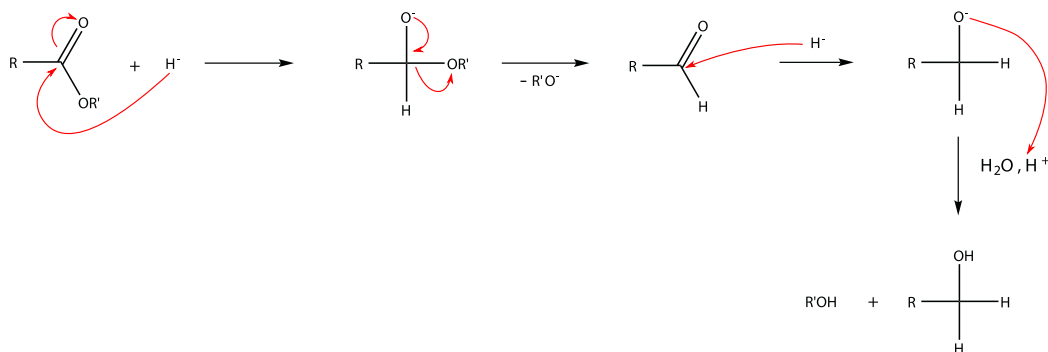
Ouverture des époxydes**Sélectivité :**

Séréosélectivité : Attaque dorsale, formation de diols vicinaux anti.

Régiosélectivité : le C le - encombré est attaqué → énantiosélectivité.

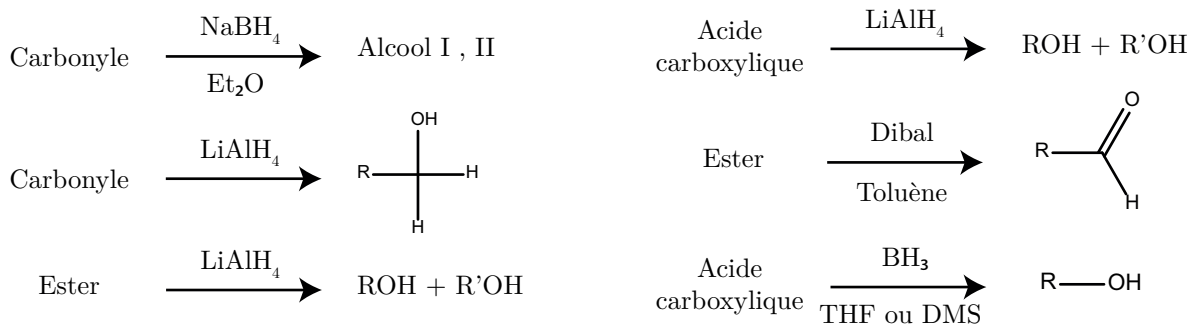
Mécanisme :**5.4 Réduction par les hydrures**

- Hydrures alcalins : LiH , NaH , KH (bases fortes mais mauvais nucléophiles)
- Hydrures du bore : BH_3 (électrophile car case quantique vacante)
- Hydrures complexes : LiAlH_4 (+ réactif) , NaBH_4 (ce sont de bons nucléophiles)

Réduction des esters en alcools**Mécanisme :****Réduction des esters en aldéhydes**

- Réduction jusqu'à l'alcool (*cf.* précédent) puis oxydation douce (Sarett/Collins)
- Avec le Dibal-H

5.5 Bilan



Solvants aprotiques apolaires : Et₂O (éther anhydre), toluène, dioxane, THF.
 Solvant polaires protiques : DMF, DMSO, acétone (propanone), pyridine.

6 Additions nucléophiles suivies d'élimination

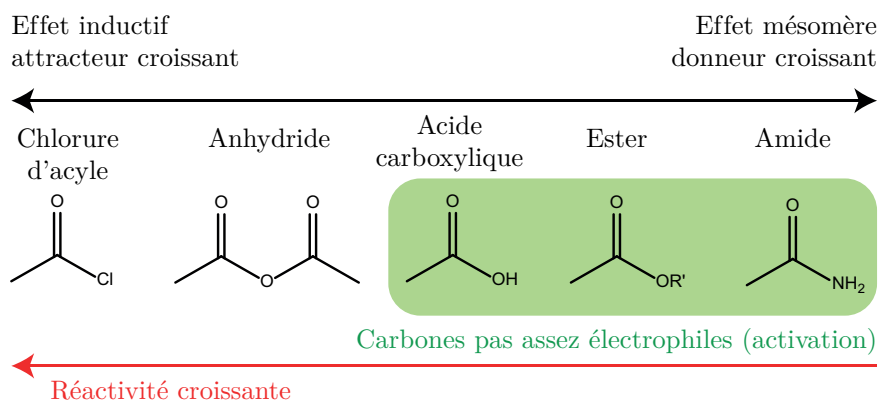
6.1 Acides carboxyliques et dérivés

Quelques caractéristiques :

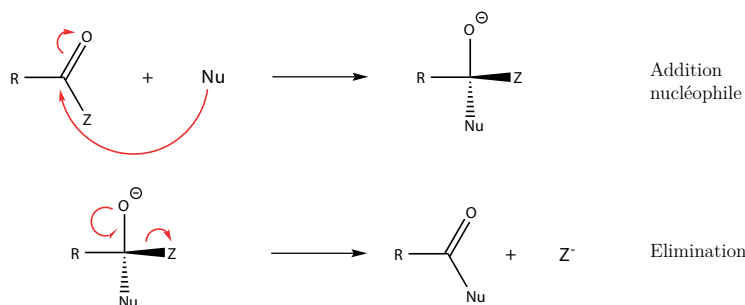
- 2 bandes IR : 3500 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} .
- RMN : $\approx 12 \text{ ppm}$ très déblindé.
- $pK_a \approx 4.5 <$ aux alcools (car stabilisation par mésomérie).
- T_{eb} et $T_{fus} >$ aux alcools (car formation de dimères et de liaisons hydrogènes).

Les acides carboxyliques peuvent subir une :

- Addition nucléophile (C=O polaire)
- Réduction (C=O riche en électrons)
- Acide/Base (O-H polaire)



6.2 Activation des groupes carboxyles

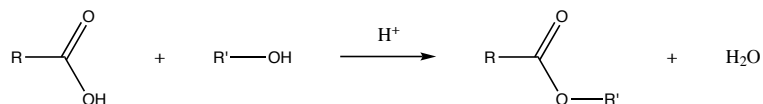


Formation des chlorures d'acyles : SOCl_2 , PCl_3 , PCl_5 .

Formation des anhydrides : pyridine puis réaction avec un chlorure d'acyle ou deux acides carboxyliques.

6.3 Estérification

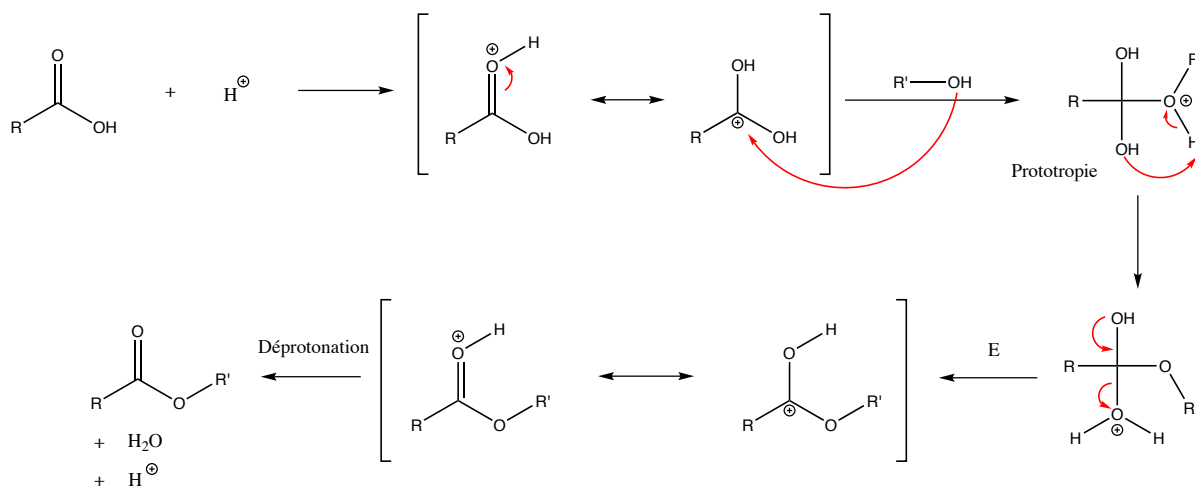
A partir des acides carboxyliques



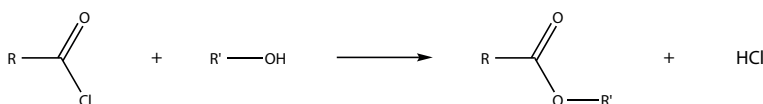
Conditions :

- Lente : chauffage et catalyseur acide.
- Athermique : rendement indépendant du temps, l'équilibre est atteint plus vite si la température est élevée.
- Rendement dépendant de la classe de l'alcool utilisé ($I > II > III$).

Mécanisme :

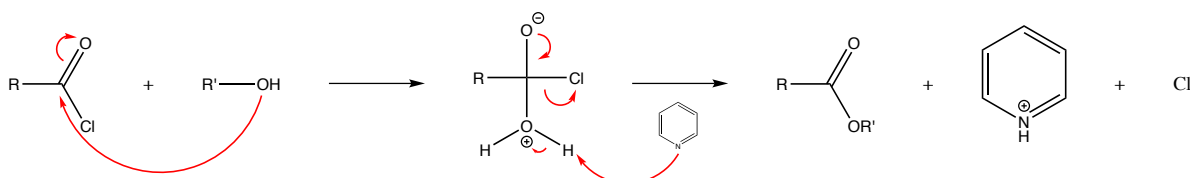


A partir des chlorures d'acyles



Conditions : A froid, sans catalyseur, avec une base permettant de capter le H de HCl.

Mécanisme :

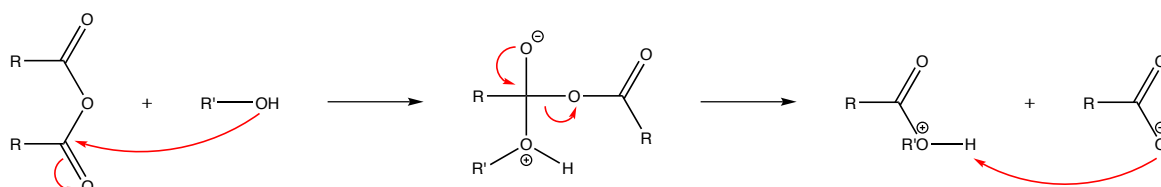


A partir des anhydrides



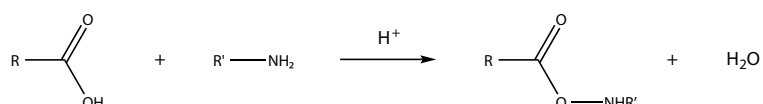
Conditions : Pas de catalyseur, quasi-totale et rapide.

Mécanisme :



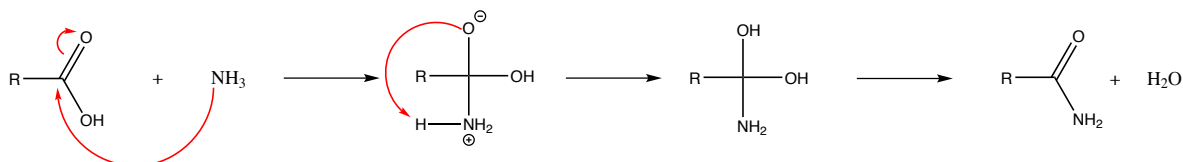
6.4 Synthèse des amides

A partir des acides carboxyliques

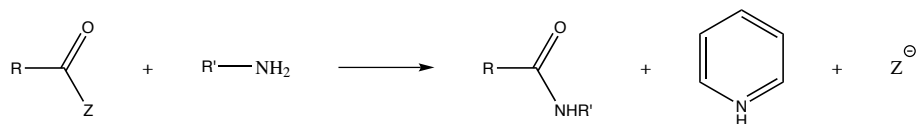


Conditions : A froid, A/B qui donne $\text{RCOO}^- + \text{NH}_4^+$. A chaud, réaction lente (AN + E).

Mécanisme :

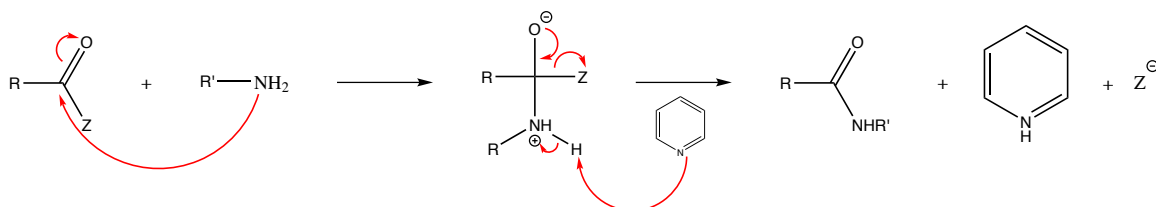


A partir de chlorures d'acyles/anhydrides



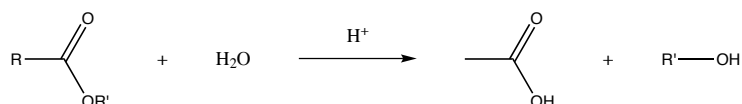
Conditions : A froid, rapide

Mécanisme :

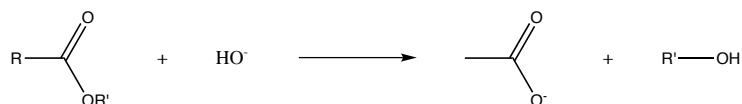


6.5 Hydrolyse des esters

Catalyse acide

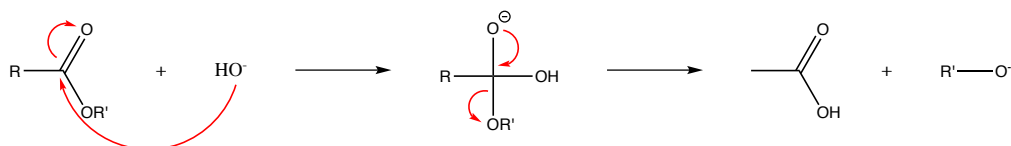


Catalyse basique = Saponification



Conditions : Réaction lente : chauffage à reflux. Quasi-totale.

Mécanisme :



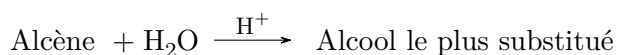
6.6 Hydrolyse des amides

Similaire à l'hydrolyse des esters...

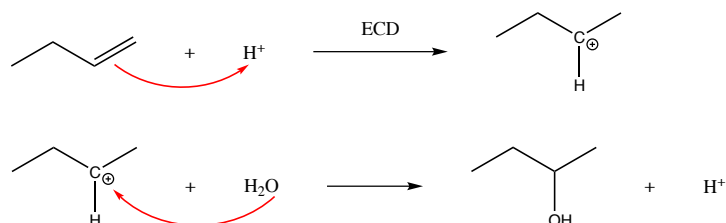
7 Addition sur les hydrocarbures insaturés

7.1 De l'alcène à l'alcool

Hydratation des alcènes



Mécanisme :



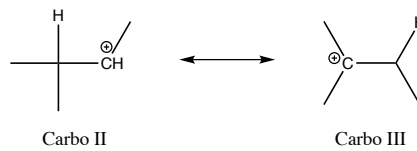
Régiosélectivité : Cette réaction suit la **règle Markov-Nikov**.

Règle de Markov-Nikov : Le produit majoritaire est celui passant par le carbocation le plus stable (donc le plus substitué).

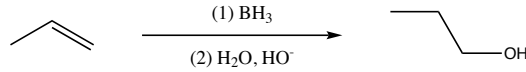
On a de plus une attaque équiprobable de part et d'autre du plan de l'alcène.

Vitesse : $v = k[\text{alcène}][\text{H}^+]$: réaction d'ordre 2.

Attention : Réarrangement possible !



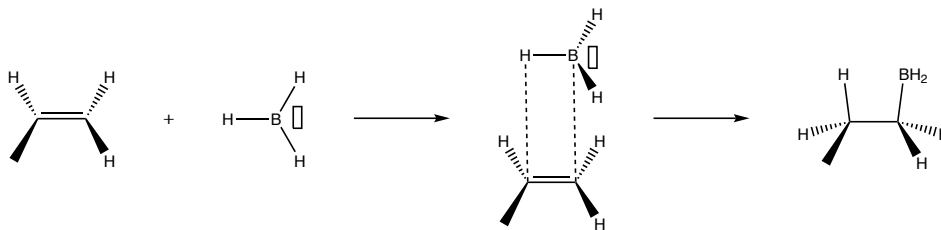
Hydroboration des alcènes



Ici, BH_3 est un acide de Lewis.

Acide de Lewis : Entité chimique dont l'un des atomes possède une lacune électronique.

Mécanisme :



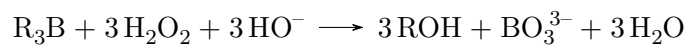
Sélectivité :

Régiosélectivité : B se fixe sur le carbone le moins encombré (donc le moins substitué) : **anti Markov-Nikov**.

Stéreo-sélectivité : Addition syn de H et B.

Syn : du même côté du plan, **Trans** : de part et d'autre du plan.

Hydrolyse oxydante



Conclusion : Hydroboration + hydrolyse oxydante \equiv hydratation anti Markov-Nikov.

7.2 De l'alcène à l'alcane

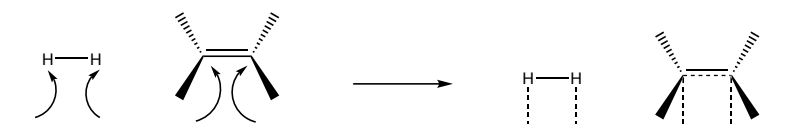
En catalyse hétérogène

On utilise ici un catalyseur solide : Nickel de Raney, Palladium, Platine...

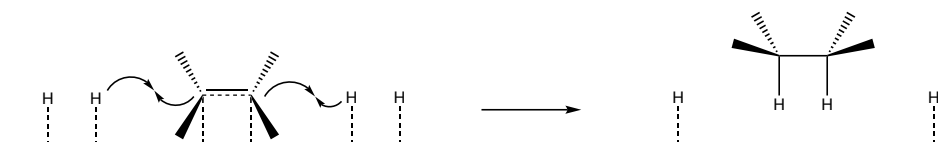
Mécanisme :

(i) Diffusion des réactifs vers le catalyseur.

(ii) Adsorption.



(iii) Réaction.



- (iv) Désorption.
- (v) Diffusion des produits.

Sélectivité :

Régiosélectivité : Attaque sur le carbone le moins substitué.

Stéréosélectivité : Addition syn des deux hydrogènes sur l'alcène.

Pour les alcynes : la liaison π des alcynes est plus facile à rompre, on a donc :

- Si le catalyseur est très réactif (Raney, Palladium...) : on passe de l'alcyne à l'alcane.
- Si le catalyseur est moins réactif (**Palladium de Lindlar**) : on passe de l'alcyne à l'alcène.

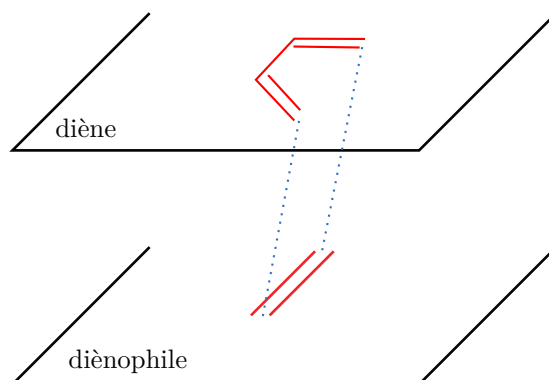
En catalyse homogène

On utilise un catalyseur de Wilkinson qui est plus efficace que la catalyse hétérogène et beaucoup plus sélectif.

Sélectivité :

Régiosélectivité : Dans des conditions "douces", attaque sur les alcènes les moins encombrés.

Stéréosélectivité : Addition syn.

8 Création de liaisons carbone-carbone**8.1 Réaction de Diels-Alder**

Attention : Nécessité d'une conformation *s-cis* pour le diène.

Mécanisme :

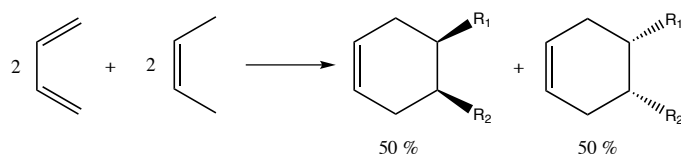
Le rendement est meilleur et la vitesse plus élevée si le diène est substitué par des groupes donneurs (+I, +M) et le diénophile par des groupes attracteurs (-I, -M) \equiv **règle d'Alder**.

Régiosélectivité :

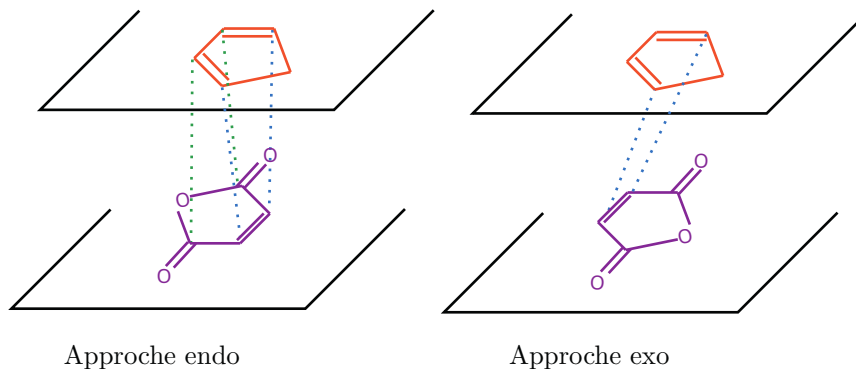
Si le diène et le diénophile sont substitués de manière dissymétrique, la réaction est régiosélective. On peut alors avoir un contrôle orbitalaire ou de charges.

Stéréosélectivité :

- Substituants sur le diénophile



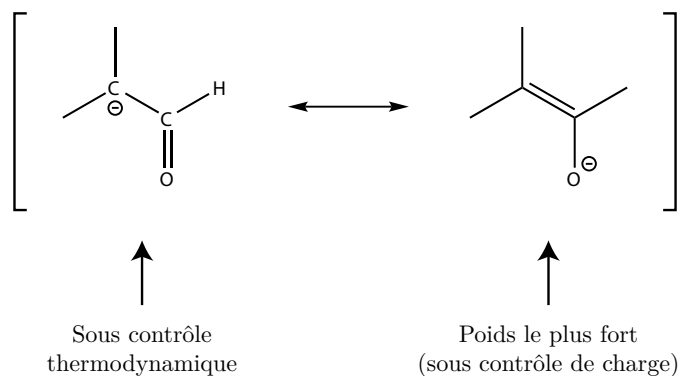
On a un mélange racémique d'énantiomères.



- Substituents sur le diène : *idem*.
- Substituents sur les deux :
 - Sous contrôle cinétique c'est le produit **endo** majoritaire.
 - Sous contrôle thermodynamique c'est le produit **exo** majoritaire.

8.2 Réactivité nucléophile des énolates

Les énolates



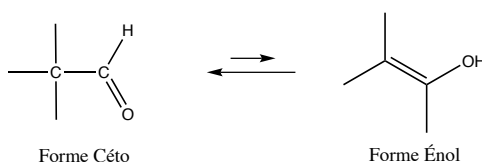
Formation avec des amidures et hydrures. On utilise par exemple la soude (force motrice). Les énolates ont un $pK_a \simeq 20$.

Formation :

Par réaction acide/base

- NaH $pK_a = 40$ dans DMF.
- LDA $pK_a = 36$ (base forte non nucléophile car très encombrée) dans DMSO à -78°C .

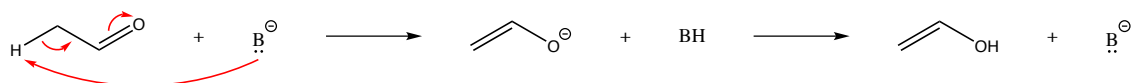
Énolisation et équilibre céto-énolique de tautomérie



C'est la forme céto qui est favorisée.

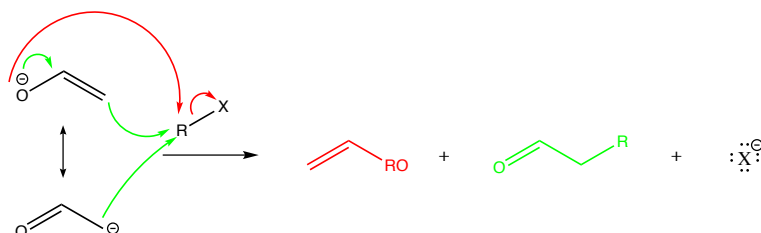
Tautomères : isomères, on passe de l'un à l'autre par migration de H et de C=C.

En catalyse basique :



On a des propriétés nucléophiles sur l'atome d'oxygène et le carbone en α .

Alkylation des cétones



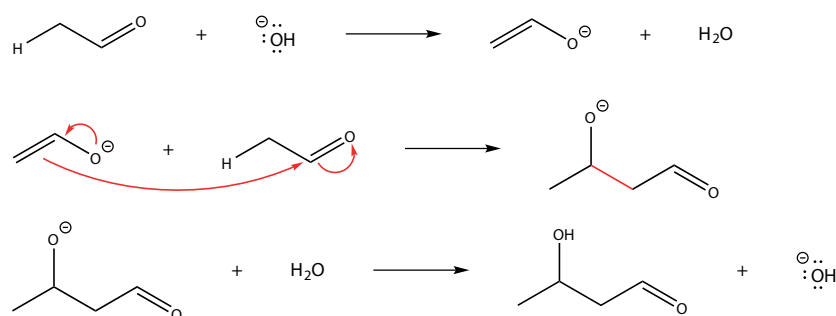
- C_α -alkylation (en vert) : sous contrôle cinétique,
 - Réactif mou (I).
 - Contre-ion dur (Li^+).
 - THF
- O -alkylation (en rouge) : sous contrôle de charges.

8.3 Aldolisation

2 aldéhydes ou cétones énolisables \rightarrow β -aldol ou β -cétol

Conditions : Catalyse basique, carbonyle énolisable et contrôle thermodynamique.

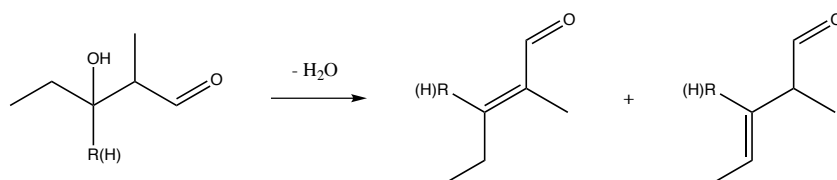
Mécanisme :



Aldolisation croisée : Si on utilise 2 aldéhydes énolisables différents, on peut obtenir 4 aldols différents.

Crotonisation

La **Crotonisation** est une déshydratation.



Conditions :

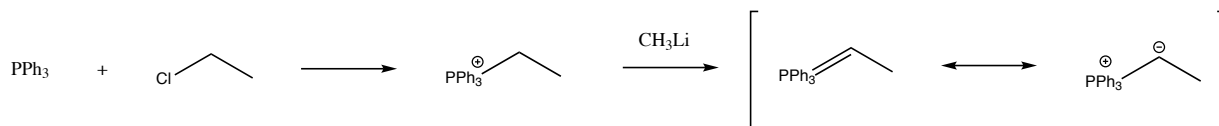
- en milieu acide ou en milieu basique (chauffage nécessaire).
- Sous contrôle thermo : formation du produit le plus stable (régiosélective).

Mécanisme : Catalyse basique (E1CB)

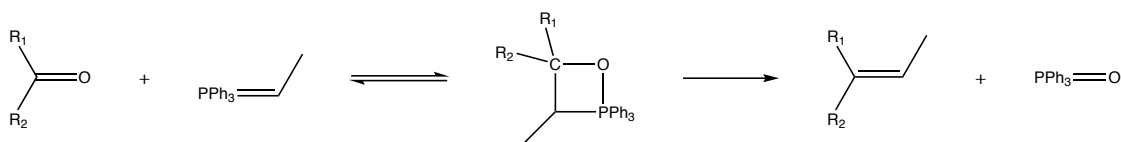
8.4 Réaction de Wittig

La réaction de Wittig permet de passer d'un aldéhyde à un alcène.

On a d'abord la formation d'un **ylure de phosphore** :



L'ylure de phosphore réagit ensuite avec un composé carbonyle pour conduire à un alcène :



Thermodynamique Chimique

1 Enthalpie

$$H = U + PV \quad (6.1)$$

$$dH = \Delta_r H d\xi \quad (6.2)$$

1.1 Loi de Hess

$$\Delta_r H = \sum_i \Delta_f H_i \quad (6.3)$$

3 familles de réactions :

- Les **réactions de formation** : formation d'une mole de produit à partir des éléments (sous forme de **corps simples**).
- Les **réactions de combustion** : une mole de réactifs avec $O_{2(g)}$ pour produire $CO_{2(g)}$ et $H_2O_{(g)}$.
- Les **réactions d'atomisation** : une mole de réactifs est décomposée en ses atomes constitutifs.

L'état standard correspond à l'état d'un constituant à pression considérée.

Attention : Ne pas confondre état standard et état standard de référence (état standard d'un corps pur simple dans sa phase la plus stable à une température fixée).

1.2 Réactions endothermique/exothermiques

$\Delta_r H^0 > 0$: réaction **endothermique**, le système reçoit de l'énergie.

$\Delta_r H^0 < 0$: réaction **exothermique**, le système cède de l'énergie.

1.3 Loi de Kirchoff

$$\frac{\Delta_r H^0}{\Delta T} = C_p \quad (6.4)$$

1.4 Approximation d'Ellingham

L'approximation d'Ellingham consiste à considérer que l'enthalpie standard de réaction ($\Delta_r H^0$) et l'entropie standard de réaction ($\Delta_r S^0$) associées à une équation de réaction sont indépendantes de la température en absence de changement d'état, sur un intervalle de température donné.

2 Enthalpie libre

On l'utilise beaucoup en chimie car on se place à pression constante.

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \quad (6.5)$$

$$G = H - TS \quad (6.6)$$

La variation d'énergie libre de Gibbs permet d'interpréter le comportement des réactions :

- $\Delta G \ll 0$: la réaction est totale.
- $\Delta G \gg 0$: la réaction est impossible.
- $\Delta G = 0$: la réaction est à l'équilibre.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r = RT \ln \left(\frac{Q}{K^0} \right) \quad (6.7)$$

Attention : Toute transformation spontanée entraîne une diminution d'énergie libre.

Potentiel chimique :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (6.8)$$

Affinité chimique :

$$A = -\Delta_r G \quad (6.9)$$

L'affinité est une fonction d'état permettant de prévoir le sens d'évolution d'une réaction chimique.

3 Facteurs d'équilibre

3.1 Relation de Gibbs-Helmoltz

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (6.10)$$

Se redémontre à partir de : $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$ et $G = H - TS$.

Remarque : L'astuce est de diviser par $\frac{-1}{T^2}$!

3.2 Relation de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (6.11)$$

3.3 Principe de Le Chatelier

Une baisse de température entrainera l'équilibre réactionnel vers le sens exothermique.

3.4 Diagramme d'Ellingham

Ce diagramme représente les variations linéaires de l'enthalpie libre standard ($\Delta_r G^0$) en fonction de la température pour les réactions d'oxydation par O_2 .

4 Mélanges binaires

4.1 Définitions

Fraction molaire :

$$x_{i\phi} = \frac{n_{i\phi}}{n_{1\phi} + n_{2\phi}} \quad (6.12)$$

Fraction massique :

$$w_{i\phi} = \frac{m_{i\phi}}{m_{1\phi} + m_{2\phi}} \quad (6.13)$$

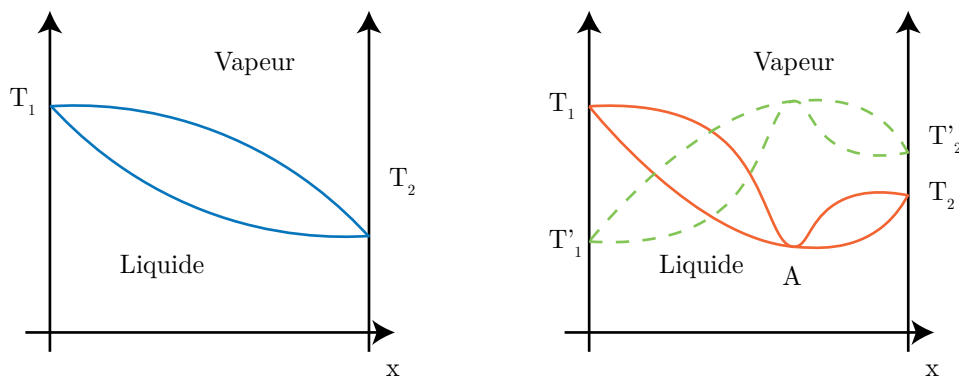
Variance et degré de liberté : Nombre de paramètres intensifs qu'il est nécessaire et suffisant de choisir pour fixer totalement l'état d'un système.

$$v = C + n - \phi \quad (6.14)$$

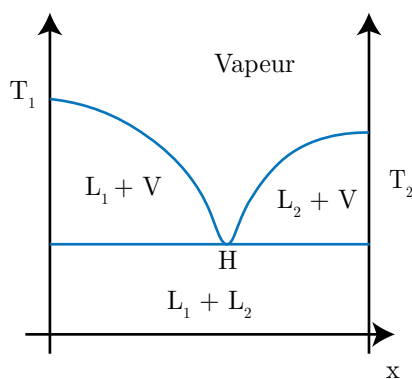
avec : C le nombre de constituant - le nombre de relations, n le nombre de paramètres intensifs physiques, ϕ le nombre de phases.

4.2 Diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur

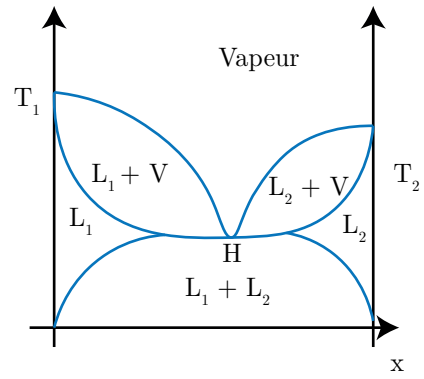
Miscibilité totale à l'état liquide :



Miscibilité nulle à l'état liquide :



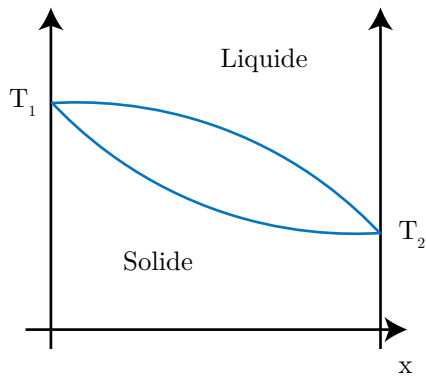
Miscibilité partielle à l'état liquide :



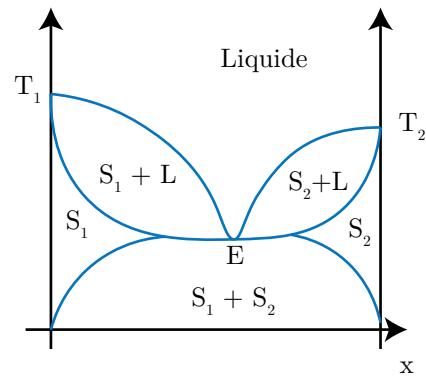
A est appelé **azéotrope**. H est appelé **hétéroazéotrope**.

4.3 Diagramme isobare d'équilibre solide-liquide

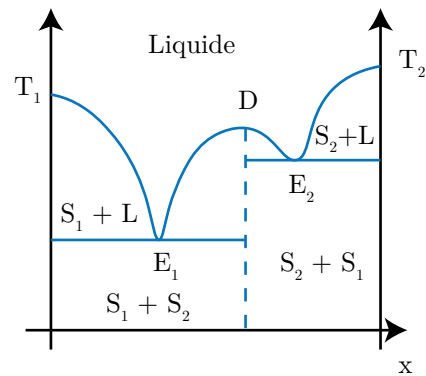
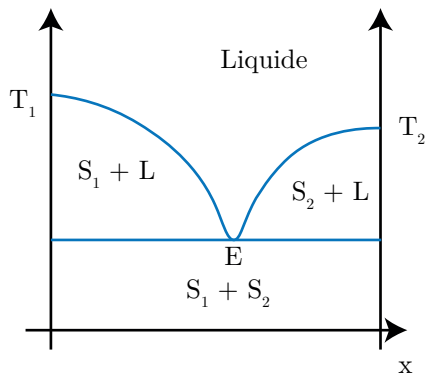
Miscibilité totale à l'état solide :



Miscibilité partielle à l'état solide:

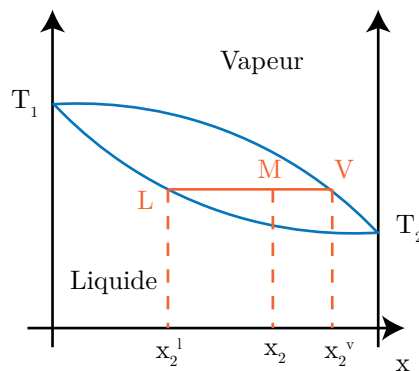


Miscibilité nulle à l'état solide :



E est appelé **point eutectique**.

4.4 Théorème des moments



$$w_L = \frac{x_2 - x_2^v}{x_2^l - x_2^v} = \frac{MV}{LV} = x_L \tag{6.15}$$

Électrochimie

1 Oxydoréduction



Un **oxydant** est une espèce susceptible de capter des électrons.

Un **réducteur** est une espèce susceptible de céder des électrons.

1.1 Degré d'oxydation

$$n.o. = \text{nombre d'électrons de valence} - \text{nombre d'électrons appartenant à l'élément} \quad (7.2)$$

Quelques règles :

- Pour des corps simples ($O_2, Na...$) : $n.o. = 0$.
- Pour des ions simples : $n.o. = \text{charge de l'ion}$.
- En général, on a $n.o.(O) = -II$ et $n.o.(H) = +I$.

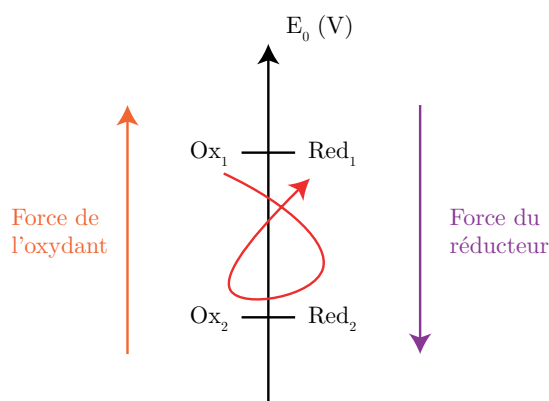
Quelques exceptions :

- Les hydrures : $n.o. = -I$.
- Les peroxydes : $n.o. = -I$.

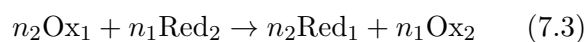
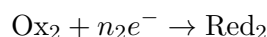
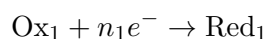
Exemple : $Cr_2O_7^{2-}$

$$2n.o.(Cr) + 7 \times (-II) = -2 \Rightarrow n.o.(Cr) = +VI$$

1.2 Réaction Redox

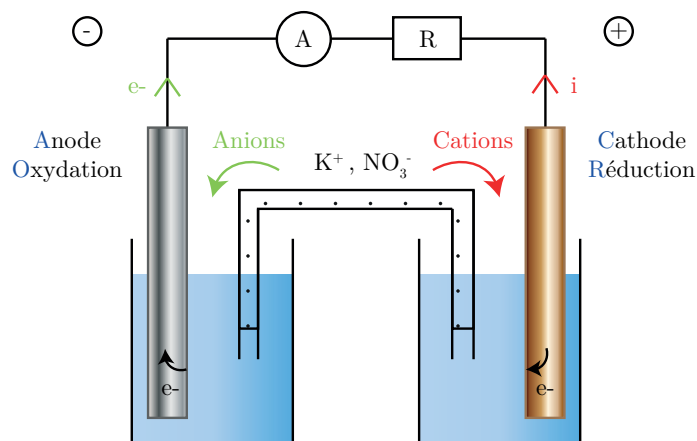


Deux demie-équations :



Attention : Si l'écart entre les potentiels standards est inférieur à 0.3, calculer les potentiels et faire le gamma.

2 Cellules électrochimiques



Attention : Inversion de polarité pour l'électrolyseur !

La **force électromotrice** E de la cellule est la valeur limite de la différence de potentiel électrique à ses bornes pour un courant nul à travers la cellule.

3 Approche thermodynamique

3.1 Relation de Nernst

$$E = E^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{\prod_i a_i^{\nu_i}(\text{Ox})}{\prod_j a_j^{\nu_j}(\text{Red})} \right) \quad (7.4)$$

A 25° C, l'équation devient :

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{\prod_i a_i^{\nu_i}(\text{Ox})}{\prod_j a_j^{\nu_j}(\text{Red})} \right) \quad (7.5)$$

3.2 Enthalpie libre

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}E \quad (7.6)$$

- Si $E > 0$ alors $\Delta_r G < 0$: la réaction est spontanée (exo).
- Si $E < 0$ alors $\Delta_r G > 0$: la réaction est inverse (endo).

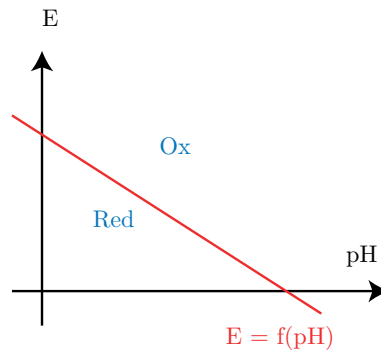
Constante d'équilibre :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad (7.7)$$

3.3 Facteurs d'influence

- Température : assez faible.
- pH : apparition d'un potentiel standard apparent $E^{0'}$.
- Précipitation/Complexation : forte influence.

3.4 Diagrammes E-pH



Méthode pour le tracé des frontières

On trace un repère E-pH où on répartit les espèces ayant le même nombre d'oxydation horizontalement. Pour les frontières verticales : on calcule les pH .

Pour les frontières horizontales : on calcule les potentiels. On utilise la continuité aux points d'intersection.

- A la frontière entre un solide et un soluté, on pose $[\text{soluté}] = C_{trac}$.
- Entre un soluté et un gaz, on prend $[\text{soluté}] = C_{trac}$ et $P_{gaz} = P_{trac}$.
- Pour deux solutés, on prend comme convention : $[\text{soluté}_1] = [\text{soluté}_2]$ et $C_{trac} = [\text{soluté}_1] + [\text{soluté}_2]$.

En superposant des diagrammes E-pH, on peut étudier la stabilité d'une espèce dans un milieu. Les zones communes représentent les domaines de stabilité.

4 Approche cinétique

$$v = v_{Ox} - v_{Red} = \frac{d\xi}{dt} \quad (7.8)$$

4.1 Vitesse et intensité

$$i = \frac{dq}{dt} = n\mathcal{F} \frac{d\xi}{dt} = n\mathcal{F}(v_{Ox} - v_{Red})$$

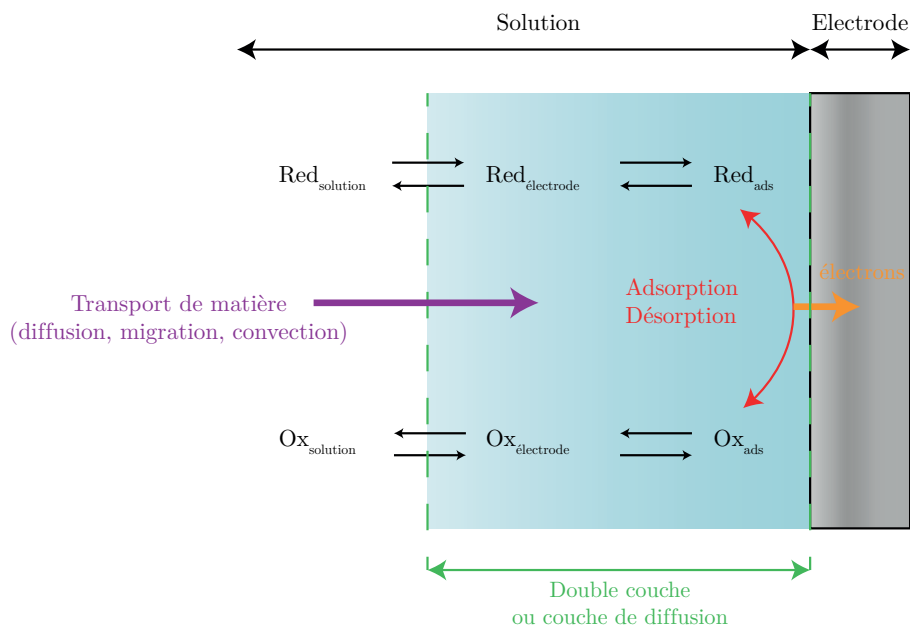
En étudiant le signe, on a :

- $i > 0$: oxydation.
- $i < 0$: réduction.

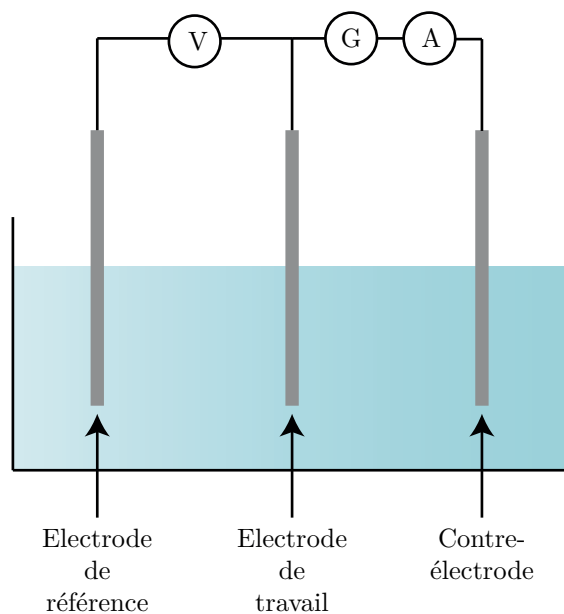
4.2 Facteurs cinétiques

Transfert de masse : il faut attendre que l'espèce arrive jusqu'à l'électrode (phénomène de diffusion). Sous l'effet d'une agitation, un phénomène de convection peut intervenir.

Transfert électronique : les réactions d'oxydoréduction se font à une certaine vitesse.



4.3 Courbes intensité-potentiel



Notion de surtension :

$$\eta = R - E_{eq} \quad (7.9)$$

— Pour l'anode : $E \geq E_{eq}$ donc $\eta_A \geq 0$.

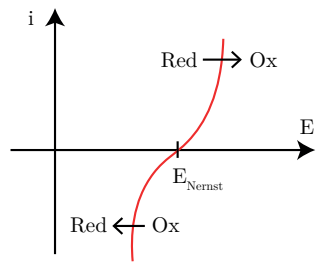
— Pour la cathode : $E \leq E_{eq}$ donc $\eta_A \leq 0$.

Système rapide : Une faible surtension suffit à provoquer le passage d'un courant.

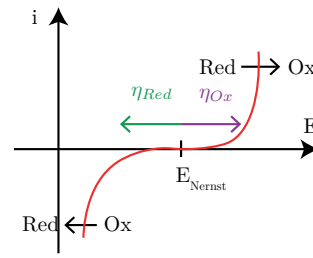
Système lent : Une forte surtension est nécessaire.

Pour montrer qu'un système est rapide, on essaye de trouver une "verticale" t.q. $I_A = I_C$.

Un système est souvent lent lorsqu'une réaction électrochimique s'accompagne d'importantes modifications de structure.

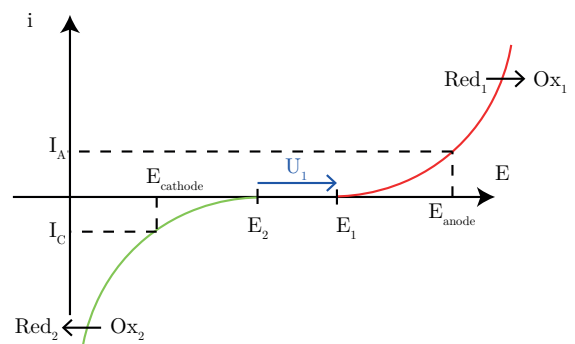
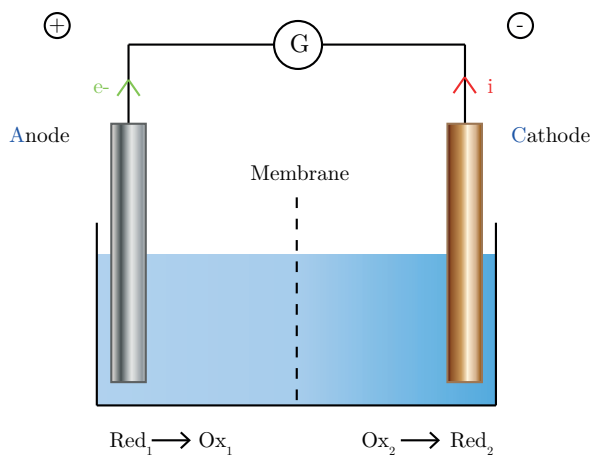
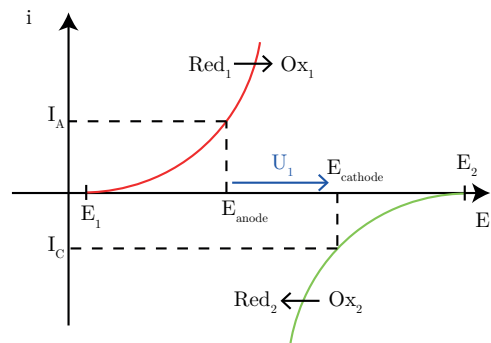
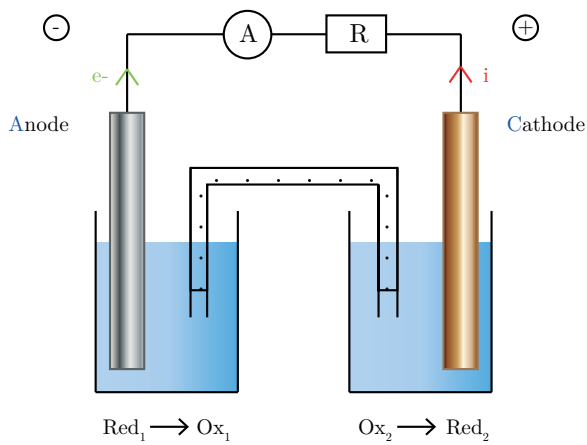


Système rapide

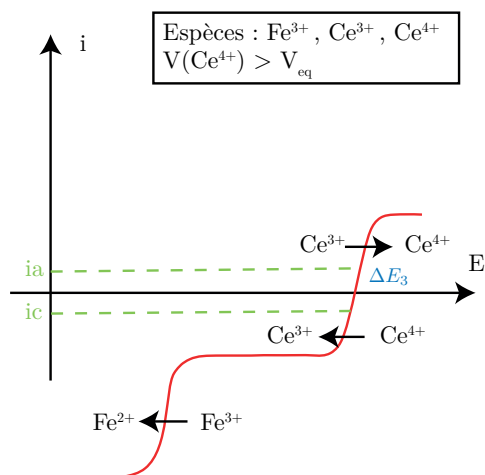
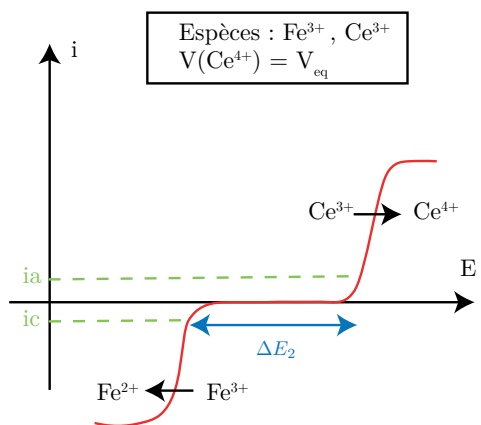
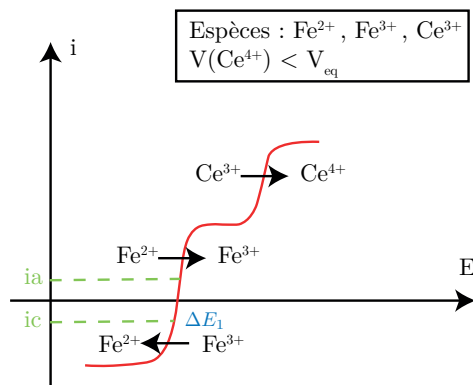
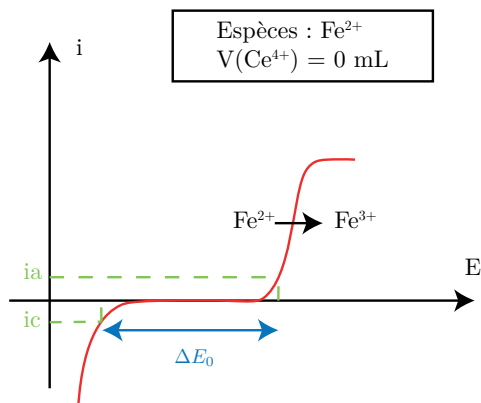


Système lent

4.4 Piles/Electrolyseurs



4.5 Titrage potentiométrique à courant nul



Troisième partie

Formulaire

1 Quelques constantes

Nom	Symbole	Valeur
Célérité de la lumière	c	$2,99792.10^8 \text{ m.s}^{-1}$
Constante de gravitation	G	$6,67259.10^{-11} \text{ kg}^{-1}.\text{m}^2.\text{s}^{-2}$
Constante de Planck	h	$6,626.10^{-34} \text{ J.s}$
Constante de Boltzmann	k_B	$1,380662.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Constante de Faraday	F	96484 C.mol^{-1}
Permittivité du vide	ϵ_0	$8,854.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
Perméabilité du vide	μ_0	$4\pi.10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$
Charge élémentaire	e	$1,602.10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron	m_e	$9,109.10^{-31} \text{ kg}$
Rayon de la Terre moyen	R	$6,38.10^6 \text{ m}$
Masse de la Terre	M	$5,98.10^{24} \text{ kg}$
Distance Terre-Soleil	d	$1,50.10^{11} \text{ m}$

2 Quelques ordres de grandeur

Vitesse du son dans l'air	$c = 340 \text{ m.s}^{-1}$
Vitesse du son dans l'eau	$c = 1400 \text{ m.s}^{-1}$
Vitesse du son dans les solides	$c \simeq 3000 - 5000 \text{ m.s}^{-1}$
Compressibilité de l'air	$\chi_T = \frac{1}{p} = 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$
Masse volumique de l'air	$\rho \simeq 1.2 \text{ kg.m}^{-3}$
Vitesse quadratique moyenne	$u \simeq 500 \text{ m.s}^{-1}$
Masse volumique de l'eau	$\rho = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$
Longueur d'onde (visible)	$400 \text{ nm} < \lambda < 750 \text{ nm}$
Fréquence (visible)	$4 \times 10^{14} \text{ Hz} < \nu < 8 \times 10^{14} \text{ Hz}$
Énergie d'un photon	$1.5 \text{ eV} < E < 3 \text{ eV}$
Pression standard	$P_0 = 1.013 \text{ Bar}$
Hauteur de mercure	$h_{Hg} = 760 \text{ mm}$
Dépression	$\simeq 990 \text{ hPa}$
Anticyclone	$\simeq 1030 \text{ hPa}$
Variation de pression dans l'eau	1 Bar tous les 10 m

3 Un peu d'analogies

3.1 Analogies mécaniques

Point matériel en translation	Solide en rotation autour d'un axe fixe
Masse m	Moment d'inertie J_{Δ}
Force \vec{F}	Couple Γ
Vitesse $\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}$	Vitesse angulaire $\omega = \frac{d\theta}{dt}$
Quantité de mouvement $\vec{p} = m\vec{v}$	Moment cinétique $L = J\omega$
PFD $m\vec{a} = \sum \vec{F}$	Th. du moment cinétique $\frac{dL}{dt} = J\dot{\omega} = \Gamma$
$E_C = \frac{1}{2}mv^2$	$E_C = \frac{1}{2}J\omega^2$
$\mathcal{P} = \vec{F} \cdot \vec{v}$	$\mathcal{P} = \Gamma\omega$
$\vec{F} = -k(l - l_0)\vec{u}$	$\Gamma = -C(\theta - \theta_0)$
$E_p = \frac{1}{2}k(l - l_0)^2$	$E_p = \frac{1}{2}C(\theta - \theta_0)^2$

3.2 Analogies ondulatoires

Corde vibrante	Câble coaxial
Vitesse verticale $v = \frac{d\xi}{dt}$	Intensité i
Tension verticale $T_z = -T_0 \frac{d\xi}{dt}$	Tension u
Masse linéique μ_0	Capacité linéique Γ
Tension T_0	Inductance Λ
PFD $\mu_0 \frac{\partial v_z}{\partial t} = \frac{\partial T_z}{\partial x}$	Loi des nœuds $\Gamma \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial i}{\partial x}$
$T_z = T_0 \frac{\partial \xi}{\partial t}$	Loi des mailles $\Lambda \frac{\partial i}{\partial t} = -\frac{\partial u}{\partial x}$
$c = \sqrt{\frac{T_0}{\mu_0}}$	$c = \sqrt{\Gamma\Lambda}$
$Z = \sqrt{T_0\mu_0}$	$Z = \sqrt{\frac{\Lambda}{\Gamma}}$
$\mathcal{P} = T_z v_z$	$\mathcal{P} = ui$

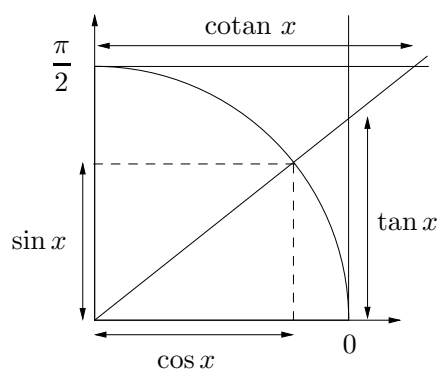
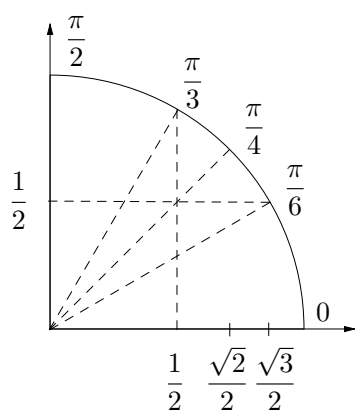
Oscillateur RLC	Oscillateur à ressort
Charge électrique q	Position x
Intensité $\dot{q} = i$	Vitesse \dot{x}
$\ddot{q} = \frac{di}{dt}$	Accélération \ddot{x}
Inductance propre L	Masse du mobile m
Résistance R	Coefficient de frottement λ
$\frac{1}{C}$	Constante de raideur k
$T = 2\pi\sqrt{LC}$	$T = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}$
$\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{LC}}$	$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$
$Q = \frac{1}{\alpha}\sqrt{km}$	$Q = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{L}{C}}$
Loi d'Ohm $U = RI$	Force de frottement $f = \lambda\dot{x}$

4 Trigonométrie

1 Premières propriétés

	$\sin x$	$\cos x$	$\tan x$	$\cotan x$
Ensemble de définition	\mathbb{R}	\mathbb{R}	$\mathbb{R} \setminus \left\{ \frac{\pi}{2} + k\pi \mid k \in \mathbb{Z} \right\}$	$\mathbb{R} \setminus \pi\mathbb{Z}$
Période	2π	2π	π	π
Parité	impaire	paire	impaire	impaire
$f(\pi - x)$	$\sin x$	$-\cos x$	$-\tan x$	$-\cotan x$
$f(\pi + x)$	$-\sin x$	$-\cos x$	$\tan x$	$\cotan x$
$f\left(\frac{\pi}{2} - x\right)$	$\cos x$	$\sin x$	$\cotan x$	$\tan x$
$f\left(\frac{\pi}{2} + x\right)$	$\cos x$	$-\sin x$	$-\cotan x$	$-\tan x$
Ensemble de dérivabilité	\mathbb{R}	\mathbb{R}	$\mathbb{R} \setminus \left\{ \frac{\pi}{2} + k\pi \mid k \in \mathbb{Z} \right\}$	$\mathbb{R} \setminus \pi\mathbb{Z}$
Dérivée	$\cos x$	$-\sin x$	$1 + \tan^2 x = \frac{1}{\cos^2 x}$	$-1 - \cotan^2 x = \frac{-1}{\sin^2 x}$

2 Valeurs remarquables



Formule fondamentale

$$\forall x \in \mathbb{R}, \cos^2 x + \sin^2 x = 1 \quad (1.1)$$

Formules d'addition

$$\cos(a + b) = \cos a \cdot \cos b - \sin a \cdot \sin b \quad (1.2)$$

$$\sin(a + b) = \sin a \cdot \cos b + \sin b \cdot \cos a \quad (1.3)$$

Formules de duplication

$$\cos(2a) = \cos^2 a - \sin^2 a = 1 - 2 \sin^2 a = 2 \cos^2 a - 1 \quad (1.4)$$

$$\sin(2a) = 2 \sin a \cdot \cos a \quad (1.5)$$

Formules de linéarisation

$$\cos p + \cos q = 2 \cos \left(\frac{p+q}{2} \right) \cos \left(\frac{p-q}{2} \right) \quad (1.6)$$

$$\cos p - \cos q = -2 \sin \left(\frac{p+q}{2} \right) \sin \left(\frac{p-q}{2} \right) \quad (1.7)$$

$$\sin p + \sin q = 2 \sin \left(\frac{p+q}{2} \right) \cos \left(\frac{p-q}{2} \right) \quad (1.8)$$

$$\sin p - \sin q = 2 \sin \left(\frac{p-q}{2} \right) \cos \left(\frac{p+q}{2} \right) \quad (1.9)$$

Exponentielle complexe

$$\forall x \in \mathbb{R}, \exp ix = \cos x + i \sin x \quad (1.10)$$

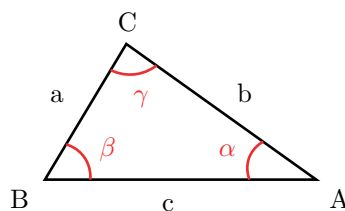
Formules d'Euler

$$\cos x = \frac{\exp(ix) + \exp(-ix)}{2} \quad (1.11)$$

$$\sin x = \frac{\exp(ix) - \exp(-ix)}{2i} \quad (1.12)$$

Formule de Moivre

$$\forall x \in \mathbb{R}, \forall n \in \mathbb{Z}, \exp(ix)^n = \exp(inx) \quad (1.13)$$



Théorème d'Al-Kashi : $c^2 = a^2 + b^2 - ab \cos \gamma$

5 Développements limités

e^{ax}	$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!} x^n$	$a \in \mathbb{C}, x \in \mathbb{R}$
$\operatorname{sh} x$	$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)!} x^{2n+1}$	$x \in \mathbb{R}$
$\operatorname{ch} x$	$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} x^{2n}$	$x \in \mathbb{R}$
$\sin x$	$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} x^{2n+1}$	$x \in \mathbb{R}$
$\cos x$	$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} x^{2n}$	$x \in \mathbb{R}$
<hr/>		
$(1+x)^\alpha$	$= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha(\alpha-1)\cdots(\alpha-n+1)}{n!} x^n$	$(\alpha \in \mathbb{R}) \quad x \in]-1; 1[$
$\frac{1}{a-x}$	$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{a^{n+1}} x^n$	$(a \in \mathbb{C}^*) \quad x \in]- a ; a [$
$\frac{1}{(a-x)^2}$	$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n+1}{a^{n+2}} x^n$	$(a \in \mathbb{C}^*) \quad x \in]- a ; a [$
$\frac{1}{(a-x)^k}$	$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C_{n+k-1}^{k-1}}{a^{n+k}} x^n$	$(a \in \mathbb{C}^*) \quad x \in]- a ; a [$
$\ln(1-x)$	$= -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} x^n$	$x \in]-1; 1[$
$\ln(1+x)$	$= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} x^n$	$x \in]-1; 1[$
$\sqrt{1+x}$	$= 1 + \frac{x}{2} + \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{1 \times 3 \times \cdots \times (2n-3)}{2 \times 4 \times \cdots \times (2n)} x^n$	$x \in]-1; 1[$
$\frac{1}{\sqrt{1+x}}$	$= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{1 \times 3 \times \cdots \times (2n-1)}{2 \times 4 \times \cdots \times (2n)} x^n$	$x \in]-1; 1[$
$\operatorname{Arctan} x$	$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} x^{2n+1}$	$x \in]-1; 1[$
$\operatorname{Argth} x$	$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} x^{2n+1}$	$x \in]-1; 1[$
$\operatorname{Arcsin} x$	$= x + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 \times 3 \times \cdots \times (2n-1)}{2 \times 4 \times \cdots \times (2n)} \frac{x^{2n+1}}{2n+1}$	$x \in]-1; 1[$
$\operatorname{Argsh} x$	$= x + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{1 \times 3 \times \cdots \times (2n-1)}{2 \times 4 \times \cdots \times (2n)} \frac{x^{2n+1}}{2n+1}$	$x \in]-1; 1[$

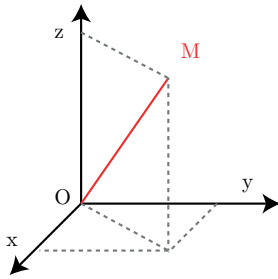
6 Dérivées usuelles

Fonction		Dérivée	Dérivabilité
x^n	$n \in \mathbb{Z}$	nx^{n-1}	\mathbb{R}^*
x^α	$\alpha \in \mathbb{R}$	$\alpha x^{\alpha-1}$	\mathbb{R}_+^*
$e^{\alpha x}$	$\alpha \in \mathbb{C}$	$\alpha e^{\alpha x}$	\mathbb{R}
a^x	$a \in \mathbb{R}_+^*$	$a^x \ln a$	\mathbb{R}
$\ln x $		$\frac{1}{x}$	\mathbb{R}^*
$\log_a x$	$a \in \mathbb{R}_+^* \setminus \{1\}$	$\frac{1}{x \ln a}$	\mathbb{R}^*
$\cos x$		$-\sin x$	\mathbb{R}
$\sin x$		$\cos x$	\mathbb{R}
$\tan x$		$1 + \tan^2 x = \frac{1}{\cos^2 x}$	$\mathbb{R} \setminus \left\{ \frac{\pi}{2} + k\pi \mid k \in \mathbb{Z} \right\}$
$\cotan x$		$-1 - \cotan^2 x = \frac{-1}{\sin^2 x}$	$\mathbb{R} \setminus \pi\mathbb{Z}$
$\operatorname{ch} x$		$\operatorname{sh} x$	\mathbb{R}
$\operatorname{sh} x$		$\operatorname{ch} x$	\mathbb{R}
$\operatorname{th} x$		$1 - \operatorname{th}^2 x = \frac{1}{\operatorname{ch}^2 x}$	\mathbb{R}
$\operatorname{coth} x$		$1 - \operatorname{coth}^2 x = \frac{-1}{\operatorname{sh}^2 x}$	\mathbb{R}^*
$\operatorname{Arcsin} x$		$\frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$	$] -1; 1 [$
$\operatorname{Arccos} x$		$\frac{-1}{\sqrt{1-x^2}}$	$] -1; 1 [$
$\operatorname{Arctan} x$		$\frac{1}{1+x^2}$	\mathbb{R}
$\operatorname{Argsh} x$		$\frac{1}{\sqrt{x^2+1}}$	\mathbb{R}
$\operatorname{Argch} x$		$\frac{1}{\sqrt{x^2-1}}$	$] 1; +\infty [$
$\operatorname{Argth} x$		$\frac{1}{1-x^2}$	$] -1; 1 [$

7 Primitives usuelles

Fonction	Primitive	Intervalles
$\ln x$	$x(\ln x - 1)$	$]0; +\infty[$
$e^{\alpha x} \quad \alpha \in \mathbb{C}^*$	$\frac{1}{\alpha} e^{\alpha x}$	\mathbb{R}
$\sin x$	$-\cos x$	\mathbb{R}
$\cos x$	$\sin x$	\mathbb{R}
$\tan x$	$-\ln \cos x $	$] -\frac{\pi}{2} + k\pi; \frac{\pi}{2} + k\pi [$
$\cotan x$	$\ln \sin x $	$] k\pi; (k+1)\pi [$
$\operatorname{sh} x$	$\operatorname{ch} x$	\mathbb{R}
$\operatorname{ch} x$	$\operatorname{sh} x$	\mathbb{R}
$\operatorname{th} x$	$\ln(\operatorname{ch} x)$	\mathbb{R}
$\operatorname{coth} x$	$\ln \operatorname{sh} x $	$] -\infty; 0 [,] 0; +\infty [$

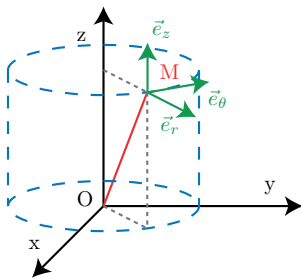
8 Systèmes de coordonnées



Coordonnées cartésiennes :

x est l'abscisse de M , y l'ordonnée et z la cote.

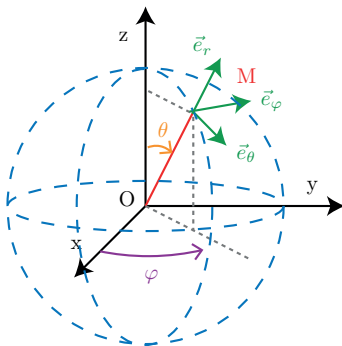
$$\begin{aligned}\overrightarrow{OM} &= x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z \\ \vec{v}(M)_{\mathcal{R}} &= \dot{x}\vec{e}_x + \dot{y}\vec{e}_y + \dot{z}\vec{e}_z \\ \vec{a}(M)_{\mathcal{R}} &= \ddot{x}\vec{e}_x + \ddot{y}\vec{e}_y + \ddot{z}\vec{e}_z\end{aligned}$$



Coordonnées cylindriques :

Attention : r est la distance entre M et l'axe (Oz) .

$$\begin{aligned}\overrightarrow{OM} &= r\vec{e}_r + z\vec{e}_z \\ \vec{v}(M)_{\mathcal{R}} &= \dot{r}\vec{e}_r + r\dot{\theta}\vec{e}_\theta + \dot{z}\vec{e}_z \\ \vec{a}(M)_{\mathcal{R}} &= (\ddot{r} - r\dot{\theta}^2)\vec{e}_r + (r\ddot{\theta} - 2r\dot{r}\dot{\theta})\vec{e}_\theta + \ddot{z}\vec{e}_z\end{aligned}$$



Coordonnées sphériques :

Attention : $r = \|\overrightarrow{OM}\|$.

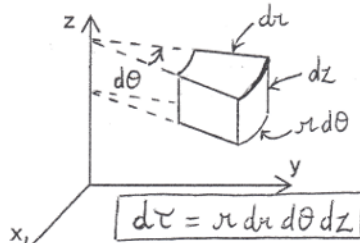
$$\begin{aligned}\overrightarrow{OM} &= r\vec{e}_r \\ \vec{v}(M)_{\mathcal{R}} &= \dot{r}\vec{e}_r + r\dot{\theta}\vec{e}_\theta + r\sin\theta\dot{\phi}\vec{e}_\phi\end{aligned}$$

9 Équations différentielles

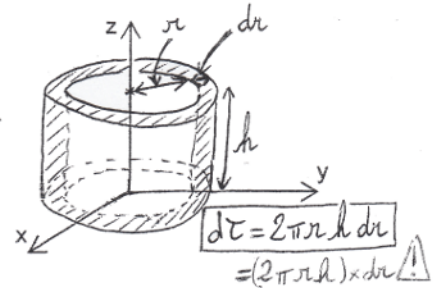
10 Aires et volumes

I. Coordonnées cylindriques : $\vec{r} = r\vec{u}_r + z\vec{u}_z$ et $d\vec{r} = dr\vec{u}_r + r d\theta\vec{u}_\theta + dz\vec{u}_z$

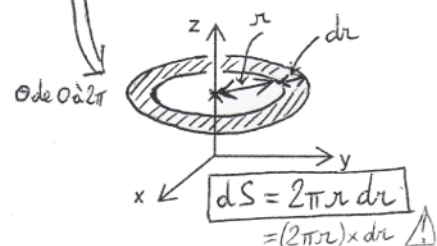
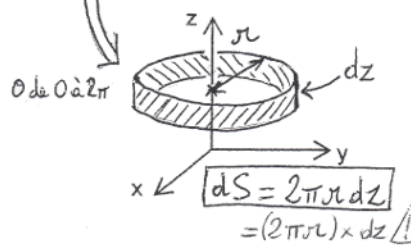
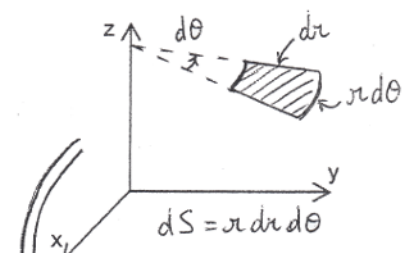
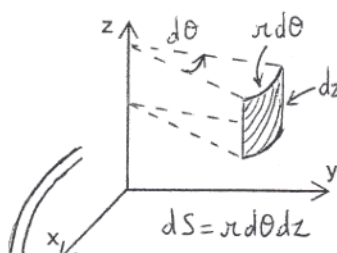
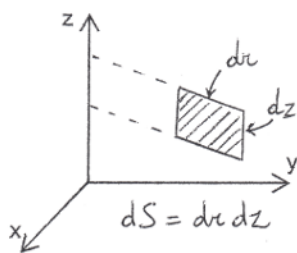
→ Volume élémentaire



(θ de 0 à 2π
 z de 0 à h)

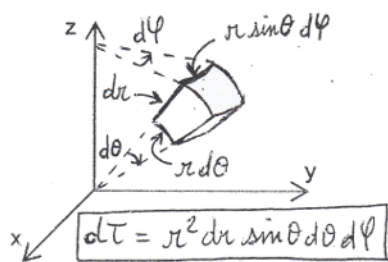


→ Surfaces élémentaires

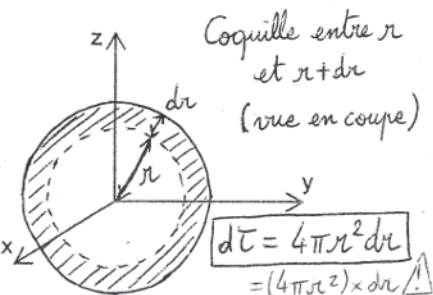


II. Coordonnées sphériques : $\vec{r} = r\vec{u}_r$ et $d\vec{r} = dr\vec{u}_r + r d\theta\vec{u}_\theta + r \sin\theta d\varphi\vec{u}_\varphi$

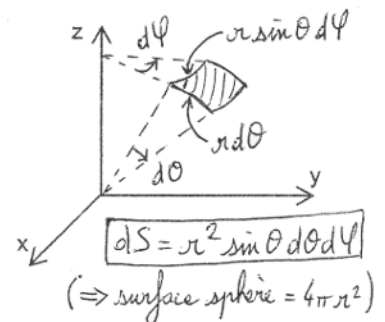
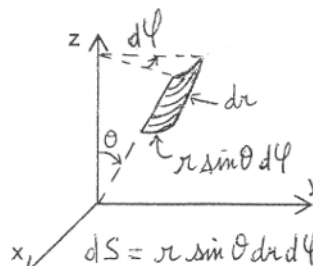
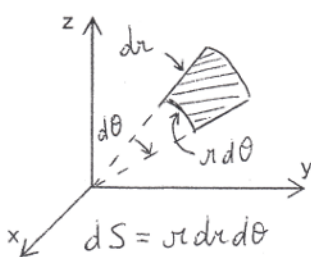
→ Volume élémentaire



(θ de 0 à π
 φ de 0 à 2π)

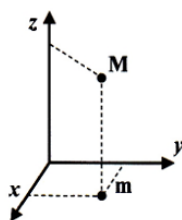


→ Surfaces élémentaires



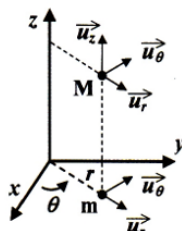
11 Opérateurs scalaires et vectoriels

Coordonnées cartésiennes



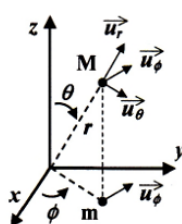
$$\begin{aligned}\overrightarrow{\text{grad}} V &= \frac{\partial V}{\partial x} \vec{u}_x + \frac{\partial V}{\partial y} \vec{u}_y + \frac{\partial V}{\partial z} \vec{u}_z \\ \text{div} \vec{A} &= \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \\ \overrightarrow{\text{rot}} \vec{A} &= \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) \vec{u}_x + \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \vec{u}_y + \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) \vec{u}_z \\ \Delta V &= \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\end{aligned}$$

Coordonnées cylindriques



$$\begin{aligned}\overrightarrow{\text{grad}} V &= \frac{\partial V}{\partial r} \vec{u}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial \theta} \vec{u}_\theta + \frac{\partial V}{\partial z} \vec{u}_z \\ \text{div} \vec{A} &= \frac{1}{r} \frac{\partial r A_r}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial A_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \\ \overrightarrow{\text{rot}} \vec{A} &= \left(\frac{1}{r} \frac{\partial A_z}{\partial \theta} - \frac{\partial A_\theta}{\partial z} \right) \vec{u}_r + \left(\frac{\partial A_r}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial r} \right) \vec{u}_\theta + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial r A_\theta}{\partial r} - \frac{\partial A_r}{\partial \theta} \right) \vec{u}_z \\ \Delta V &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial V}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\end{aligned}$$

Coordonnées sphériques



$$\begin{aligned}\overrightarrow{\text{grad}} V &= \frac{\partial V}{\partial r} \vec{u}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial \theta} \vec{u}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial V}{\partial \phi} \vec{u}_\phi \\ \text{div} \vec{A} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial r^2 A_r}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \sin \theta A_\theta}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial A_\phi}{\partial \phi} \\ \overrightarrow{\text{rot}} \vec{A} &= \frac{1}{r \sin \theta} \left(\frac{\partial \sin \theta A_\phi}{\partial \theta} - \frac{\partial A_\theta}{\partial \phi} \right) \vec{u}_r + \dots \\ &\quad \dots + \frac{1}{r} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial A_r}{\partial \phi} - \frac{\partial r A_\phi}{\partial r} \right) \vec{u}_\theta + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial r A_\theta}{\partial r} - \frac{\partial A_r}{\partial \theta} \right) \vec{u}_\phi \\ \Delta V &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2 r V}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial V}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 V}{\partial \phi^2}\end{aligned}$$

Théorèmes de Green-Ostrogradsky

$$\oiint_S \vec{A} \cdot d\vec{S} = \iiint_\tau \text{div} \vec{A} d\tau \quad (1.14)$$

Théorème de Stokes-Ampère

$$\oint_C \vec{A} \cdot d\vec{l} = \iint_S \overrightarrow{\text{rot}} \vec{A} \cdot d\vec{S} \quad (1.15)$$

12 Incertitudes

12.1 Présentation du résultat

$$X = x \pm U \quad (1.16)$$

avec : x la valeur calculée et U l'incertitude correspondant au niveau de confiance souhaité.

12.2 Incertitude relative

$$u'_z = \frac{u_z}{|z|} \quad (1.17)$$

Il est plus commode à partir des incertitudes relatives d'estimer l'importance de cette dernière.

12.3 Évaluation d'une incertitude B

Ce sont les incertitudes données par les constructeurs lorsque l'on utilise des instruments de mesure ou de la verrerie.

12.4 Incertitude de lecture sur un appareil gradué

$$\Delta x = \frac{1}{\sqrt{3}} \Delta_{\text{grad}} \simeq 0.58 \Delta_{\text{grad}} \quad (1.18)$$

12.5 Incertitude de mesure par un appareil numérique

$$\Delta x = \frac{2}{\sqrt{3}} \Delta_C \simeq 1.2 \Delta_C \quad (1.19)$$

12.6 Évaluation d'une incertitude A

La moyenne est :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1.20)$$

L'écart-type est égal à :

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (1.21)$$

L'écart-type d'une distribution quantifie l'écart des valeurs à la moyenne.

$$u_{x,A} = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \quad (1.22)$$

12.7 Formule de propagation de l'incertitude

$$u_x = \sqrt{\sum_i u_{i,A}^2 + \sum_i u_{i,B}^2} \quad (1.23)$$

Si les incertitudes-types sur les différentes variables u_i sont connues, alors l'incertitude finale s'écrit comme :

$$u_x = \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial y_1} u_1\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial x}{\partial y_k} u_k\right)^2} \quad (1.24)$$

13 Unités

Les 7 unités fondamentales (+ 2 supplémentaires)

dimension associée	grandeur fondamentale	symbole	unité fondam.	symbole
[]	longueur	ℓ	mètre	m
[]	masse	m	kilogramme	kg
[]	temps	t	seconde	s
[]	intensité de courant	I	ampère	A
[]	température absolue	T	kelvin	K
[]	intensité lumineuse	\mathcal{J}	candela	cd
[]	quantité de matière	n	mole	mol
	angle plan	θ	radian	rad
	angle solide (d'espace)	Ω	stéradian	sr

Grandeurs, dimensions et unités dérivées

GRANDEUR PHYSIQUE	symbole usuel	dimension	unité	REMARQUES
-------------------	---------------	-----------	-------	-----------

Mécanique

masse	m	M	kg	1 t = 10 ³ kg
position	x	L	m	
vitesse	v	Lt ⁻¹	m.s ⁻¹	1 m.s ⁻¹ = 3,6 km.h ⁻¹
force	F	MLt ⁻²	N	
accélération	a	Lt ⁻²	m.s ⁻²	Ex : g
vecteur rotation	ω	t ⁻¹	rad.s ⁻¹	1 tour/h = 1,74.10 ⁻³ rad.s ⁻¹

Thermodynamique

Température	T	T	K	$T = \theta + 273,15$
Volume	V	L ³	m ³	1 m ³ = 10 ³ L
Masse volumique	μ	ML ⁻³	kg.m ⁻³	$\mu_{\text{eau}} = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
Energie	E	ML ² t ⁻²	J	1 eV = 1,6.10 ⁻¹⁹ J
Pression	P	ML ⁻¹ t ⁻²	Pa	1 bar = 10 ⁵ Pa et 1 atm = 1,013 bar

Electromagnétisme

Intensité de courant	i	I	A	
Charge	q	It	C	$e = 1,6.10^{-19} \text{ C}$
Résistance	R	ML ² t ⁻³ I ⁻²	Ω	
Tension	U	ML ² t ⁻³ I ⁻¹	V	
Champ électrique	\vec{E}	MLt ⁻³ I ⁻¹	V.m ⁻¹	$\vec{F}_{\text{elec}} = q\vec{E}$
Champ magnétique	\vec{B}	Mt ⁻² I ⁻¹	T	$\vec{F}_{\text{elec}} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$

Remarque :

Certaines unités n'appartenant pas au SI sont cependant très utilisées. Il est **impératif** d'effectuer une conversion en unités SI afin d'utiliser correctement les données correspondantes lors d'une application numérique.

14 Tables de chimie

Tableau périodique des éléments chimiques

18																	
4,002602 2																	
He Helium																	
17																	
18,998403 9																	
F Fluor																	
16																	
16,9994																	
O Oxygène																	
15																	
14,0067																	
N Azote																	
14																	
12,0107																	
C Carbone																	
13																	
10,811																	
B Bore																	
12																	
25,98153 13																	
Al Aluminium																	
11																	
65,845																	
Fe Fer																	
11																	
72,64																	
Ge Germanium																	
10																	
69,723																	
Ga Gallium																	
9																	
58,9327																	
Co Cobalt																	
8																	
55,845																	
Fe Fer																	
7																	
54,938045																	
Mn Manganèse																	
6																	
51,99616																	
Cr Chrome																	
5																	
47,88																	
Ti Titane																	
4																	
40,078																	
Ca Calcium																	
3																	
22,989769																	
Na Sodium																	
2																	
9,012182																	
Be Béryllium																	
1																	
1,00794																	
H Hydrogène																	

au système de masse atomique unifiée

la plus souvent en gras

au système de masse atomique unifiée

la plus souvent en gras

au système de masse atomique unifiée

la plus souvent en gras

non-métaux

halogènes

gaz nobles

éléments inconnus

les éléments en italique sont hypothétiques

au système de masse atomique unifiée

la plus souvent en gras

au système de masse atomique unifiée

la plus souvent en gras

au système de masse atomique unifiée

la plus souvent en gras

non-métaux

halogènes

gaz nobles

éléments inconnus

les éléments en italique sont hypothétiques

au système de masse atomique unifiée

la plus souvent en gras

au système de masse atomique unifiée

la plus souvent en gras

au système de masse atomique unifiée

la plus souvent en gras

non-métaux

halogènes

gaz nobles

éléments inconnus

les éléments en italique sont hypothétiques