

Cours de physique-chimie de MPSI

Dorian Lesbre

2016 – 2017

Table des matières

SP	Signaux physiques	5
SP1	Analyse dimensionnelle	5
SP2	Oscillateur harmonique	5
SP2.1	Rappels et loi de Hooke	5
SP2.2	Mise en équation et résolution	5
SP2.3	Énergie mécanique	6
SP2.4	Conclusion	7
SP3	Propagation d'un signal	7
SP3.1	Exemples d'ondes	7
SP3.2	Ondes progressives	7
SP3.3	Analyse de Fourier et double périodicité	8
SP4	Superposition d'ondes	9
SP4.1	Définitions	9
SP4.2	Notation complexe et représentation de Fresnel	9
SP4.3	Superposition de deux signaux sinusoïdaux synchrones	9
SP4.4	Ondes stationnaires : corde de Melde	9
SP4.5	Expérience des trous de Young	11
SP4.6	Diffraction	11
OG	Optique géométrique	11
OG1	Lois fondamentales de l'optique géométrique	11
OG1.1	Principes fondamentaux	11
OG1.2	La réflexion	12
OG1.3	La réfraction	12
OG2	Image et objet en optique	12
OG2.1	Stigmatisme rigoureux et approché	12
OG2.2	Aplanétisme et grandissement	13
OG2.3	Miroir et dioptré plan	13
OG3	Lentilles minces dans l'approximation de Gauss	13
OG3.1	Points et rayons particuliers	14
OG3.2	Relations de grandissement et conjugaison	14
OG4	Instruments d'optique	14
OG4.1	L'œil	14
OG4.2	Méthode de Bessel et Silbermann	15
OG4.3	Association de lentilles	15
TM	Transformation de la matière	15

TM1	Description d'un système physico-chimique	15
TM1.1	État physique	15
TM1.2	Composant physico-chimique	16
TM1.3	Loi des gaz parfaits	16
TM2	Équilibre chimique	16
TM2.1	Loi d'action des masses	16
TM2.2	Évolution et état final d'un système chimique	17
TM3	Suivi cinétique	18
TM3.1	Méthodes de suivi cinétique	18
TM3.2	Facteurs cinétiques	18
TM3.3	Détermination d'un ordre simple	19
TM3.4	Réaction avec plusieurs réactifs	20
MQ	Mécanique quantique	21
MQ1	Un soupçon de mécanique quantique	21
MQ1.1	Dualité onde-particule	21
MQ1.2	Puits infini	21
EC	Électrocinétique	23
EC1	Lois fondamentales de l'électrocinétique	23
EC1.1	Loi de nœuds	23
EC1.2	Loi des mailles	23
EC2	Modélisation de dipôles en régime continu	23
EC3	Puissance et énergie	24
EC4	Dipôles linéaires en régime transitoire	25
EC4.1	L'ARQS	25
EC4.2	Condensateurs et bobines	25
EC5	Régime transitoire de premier ordre	26
EC6	Régime transitoire de second ordre	26
EC7	Électrocinétique en régime sinusoïdal forcé	28
EC8	Résonance	28
EC9	Filtrage	29
EC9.1	Entrée sinusoïdale	29
EC9.2	Effet d'un filtre	31
AM	Architecture de la matière	31
AM1	Classification périodique	31
AM2	Configuration électronique	32
AM2.1	Quantification des niveaux d'énergie et lois	32
AM2.2	Lien avec la classification périodique	33
AM3	Structure électronique des molécules	33
AM3.1	Représentation de Lewis	33
AM3.2	Caractéristique d'une liaison	34
AM3.3	VSEPR	35
AM4	Liaisons faibles	35
AM4.1	Interaction de Van der Waals	35
AM4.2	Liaisons hydrogène	35
AM4.3	Miscibilité et solubilité	36
M	Mécanique	36
M1	Cinématique du point	36

	M1.1	Calcul et définitions	36
	M1.2	Exemples de mouvements	37
M2		Dynamique du point matériel dans un référentiel galiléen	38
	M2.1	Quantité de mouvement et forces	38
	M2.2	Les lois de Newton	39
M3		Dynamique d'un système de points matériels dans un référentiel galiléen	39
M4		Approche énergétique	39
	M4.1	Travail, puissance et théorème de l'énergie cinétique	39
	M4.2	Énergie potentielle et théorème de l'énergie mécanique	40
M5		Systèmes conservatifs à un degré de liberté	41
M6		Particule chargée dans un champ électrostatique ou magnétostatique	41
	M6.1	Particule dans un champ magnétostatique uniforme et statique	42
	M6.2	Particule dans un champ électrostatique uniforme et statique	42
M7		Théorèmes du moment cinétique	43
M8		Forces centrales conservatives	44
M9		Champ newtonien et lois de Kepler	44
M10		Cinématique du solide dans deux cas simples	45
M11		Mécanique des systèmes de points matériels fermés	45
M12		Mécanique du solide	46
T		Thermodynamique	47
	T1	Introduction à la thermodynamique	47
	T2	Changements d'états	49
	T3	Premier principe de la thermodynamique	50
	T4	Application du premier principe	52
	T5	Second principe de la thermodynamique	52
	T6	Machines thermiques	54
CS		Chimie des solutions	55
	CS1	Acide et bases	55
	CS2	Titrages	56
	CS3	Réaction de précipitation	57
	CS4	Réaction de complexation	57
	CS5	Réaction d'oxydoréduction	58
	CS6	Diagramme Potentiel-pH	59
I		Inductance et forces de Laplace	60
	I1	Champs magnétiques	60
	I2	Forces de Laplace	61
	I3	Lois de l'inductance	61
	I4	Induction de Neumann	62
		I4.1 Auto-induction	62
		I4.2 Induction mutuelle	62
	I5	Induction de Lorentz	62
MC		Matière condensée	63
	MC1	Structure de la matière condensée	63
	MC2	Exemples de cristaux	63

Table des figures

1	Oscillateur harmonique et loi de Hooke	5
2	PFD sur un oscillateur harmonique	6
3	Ondes progressives	7
4	Représentation de Fresnet	9
5	Ondes stationnaires sur une corde de Melde	10
6	Miroir et dioptré plan	13
7	Traitement classique d'une particule dans un puits infini	22
8	Un condensateur	25
9	Circuit <i>RLC</i>	26
10	Lecture graphique d'un 2^{nd} ordre	27
11	Mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétostatique et électrostatique	43
12	Ellipse	44
13	Diagrammes <i>P-v</i> et <i>P-T</i> de changement d'états	49
14	Diagramme <i>E-pH</i> de l'eau	59

Liste des tableaux

1	Unités fondamentales du système international et leurs dimensions	5
2	Double périodicité	8
3	Types de lentilles minces	14
4	Méthodes de détermination et vérification des ordres simples	20
5	Utilisation des relations de physique quantique	21
6	Puissance émise et reçue par un dipôle selon sa convention	24
7	Récapitulatif des caractéristiques de condensateurs et bobines	25
8	Analogie mécanique-électrique d'une équation différentielle de 2^{nd} ordre	27
9	Résolution d'une équation différentielle de 2^{nd} ordre selon Δ	27
10	Lecture graphique de résonance passe-bande/passe-bas	29
11	Fonctions de transfert des filtres d'ordre 1 et 2	30
12	Géométrie 3D des molécules (VSEPR)	35
13	Systèmes de coordonnées usuels	37
14	Évolution d'entropie pour certaines transformations	53
15	Machines cycliques dithermes	54

SP Signaux physiques

SP1 Analyse dimensionnelle

Grandeur	Unité	Dimension	Grandeur	Unité	Dimension
Longueur	Mètre m	L	Temps	Seconde s	T
Masse	Kilogramme kg	M	Température	Kelvin K	Θ
Intensité électrique	Ampère A	I	Quantité de matière	Mole mol	N
Intensité Lumineuse	Candela cd	J			

TABLE 1 – Unités fondamentales du système international et leurs dimensions

On ne peut additionner, soustraire et comparer que des grandeurs qui ont la même unité. On peut en revanche le multiplier ou diviser. On a alors $[a \times b] = [a] \times [b]$ et de même pour la division. Les fonctions usuelles prennent un argument sans dimension. Pour la dérivation et l'intégration, on a :

$$\left[\frac{dx}{dt} \right] = \frac{[x]}{[t]} \quad \text{et} \quad \left[\int_a^b f(t) dt \right] = [f][t] \quad (\text{vérifier que } [a] = [b] = [t])$$

SP2 Oscillateur harmonique

SP2.1 Rappels et loi de Hooke

Principe fondamental : pour un point matériel de masse m dans un référentiel galiléen :

$$\sum_i \vec{F}_i = m \vec{a}$$

De plus si l'on néglige les frottements, la réaction \vec{R} est perpendiculaire au support.

Loi de Hooke : soit un ressort de longueur l , de longueur à vide l_0 et de raideur k (exprimé en $m.s^{-2}$) fixé à son extrémité P . Ce ressort exerce sur M la force \vec{T} :

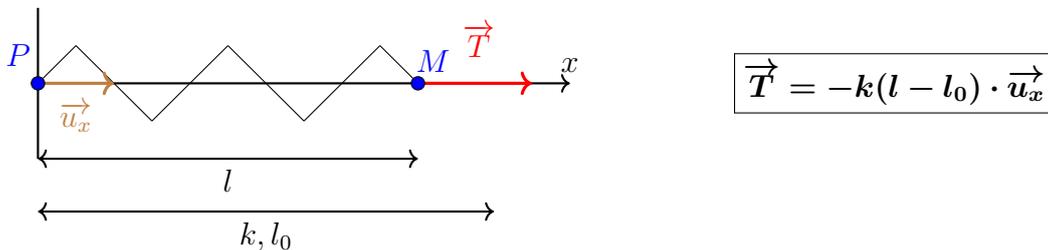
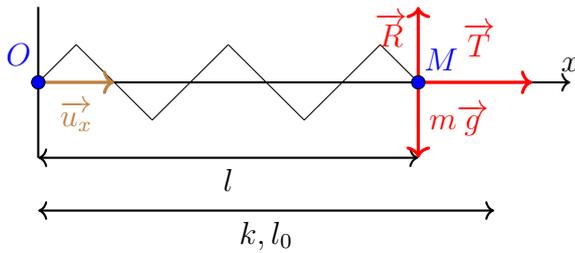


FIGURE 1 – Oscillateur harmonique et loi de Hooke

SP2.2 Mise en équation et résolution

On applique le principe fondamental au point matériel M de masse m attaché au bout d'un ressort horizontal de raideur k et de longueur à vide l_0 dans le référentiel R du support supposé galiléen. L'axe (Ox) est orienté de manière à ce que $l = x$. On néglige les effets de frottements :



Bilan des forces :

- le poids $m \vec{g}$
- la réaction du support \vec{R}
- la tension du ressort $\vec{T} = -k(x - l_0) \cdot \vec{u}_x$

On obtient alors :

FIGURE 2 – PFD sur un oscillateur harmonique

$$m \vec{a} = m \vec{g} + \vec{R} + \vec{T} \quad \left(\text{support horizontal sans frottements, donc : } \vec{R} = -m \vec{g} \right)$$

$$m \vec{a} = -k(x - l_0) \cdot \vec{u}_x$$

$$\text{Donc : } m \vec{a} \cdot \vec{u}_x = -k(x - l_0) \cdot \vec{u}_x^2$$

$$m (\ddot{x}) = -k(x - l_0)$$

Il s'agit donc d'une équation différentielle d'ordre 2, d'inconnue x .

Position d'équilibre : cela correspond à un point où le système lâché sans vitesse initiale resterait. Mathématiquement, c'est une solution particulière constante de l'équation du mouvement. On a donc à tout instant x_{eq} constant, soit $(\ddot{x}_{eq}) = 0$. L'équation du mouvement devient $-k(x_{eq} - l_0) = 0$ donc $x_{eq} = l_0$ (dans ce cas).

Résolution de l'équation : on pose $x = x_{eq} + u$. l'équation du mouvement devient alors $(\ddot{u}) + \frac{k}{m}u = 0$. Cette équation a pour solution $u(t) = A \cos(\omega_0 \cdot t) + B \sin(\omega_0 \cdot t)$, avec $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$, et A, B deux constantes d'intégration. Ce qui donne en revenant à x :

$$x(t) = l_0 + A \cos(\omega_0 \cdot t) + B \sin(\omega_0 \cdot t)$$

On détermine les constantes A et B en exploitant les conditions initiales de position x et de vitesse \dot{x} .

Autre méthode : trouver une solution particulière $x_p = l_0$, puis résoudre l'équation sans second membre $m(\ddot{x}_k) + kx_k = 0$, ce qui permet de trouver la solution générale $x = x_p + x_k$.

Fonctions sinusoïdales : On peut écrire toute fonction de la forme $A \cos(\omega_0 \cdot t) + B \sin(\omega_0 \cdot t)$ sous les formes $C \cos(\omega_0 \cdot t + \varphi)$ ou $D \sin(\omega_0 \cdot t + \psi)$. Dans une fonction de la forme $A \cos(\omega_0 \cdot t + \varphi)$, on définit :

- A est l'amplitude (ici en m)
- $\omega_0 \cdot t + \varphi$ est la phase en rad
- ω_0 est la pulsation en $rad.s^{-1}$

- T la période en s vérifie $T = \frac{2\pi}{\omega_0}$
- f la fréquence en Hz ou s^{-1} avec $f = \frac{1}{T} = \frac{\omega_0}{2\pi}$

SP2.3 Énergie mécanique

Pour un système assimilé à un point matériel dans un référentiel galiléen, on a $\varepsilon_m = \varepsilon_c + \sum \varepsilon_p$. On admet que pour un point matériel, $\varepsilon_c = \frac{1}{2}mv^2$ et $\varepsilon_{pel} = \frac{1}{2}k(l - l_0)^2$. En remplaçant x par son équation horaire dans l'équation de l'énergie mécanique, on obtient $\varepsilon_m = \frac{1}{2}A^2k$. Comme A et k on constate que l'énergie mécanique se conserve.

Retrouvons l'équation du mouvement : L'énergie mécanique se conservant ici en l'absence de phénomènes dissipatifs et injectifs, on a :

$$\begin{aligned}\varepsilon_m &= \varepsilon_c + \sum \varepsilon_p = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}k(l - l_0)^2 + c_1 + mgz + c_2 \\ &\text{on pose } c_1 = 0, c_2 = 0, z = 0 \\ \varepsilon_m &= \frac{1}{2}m(\dot{x})^2 + \frac{1}{2}k(x - l_0)^2 \\ \frac{d\varepsilon_m}{dt} &= \frac{1}{2}m \times 2(\dot{x}) \ddot{x} + \frac{1}{2}k \times 2(x - l_0) \dot{x} \\ 0 &= (\dot{x})(m(\ddot{x}) + k(x - l_0))\end{aligned}$$

Si $(\dot{x}) \neq 0$, on retrouve l'équation du mouvement

SP2.4 Conclusion

On étudie un système aussi simple, car on peut modéliser **tout système autour d'une position d'équilibre stable** par un oscillateur harmonique.

SP3 Propagation d'un signal

SP3.1 Exemples d'ondes

Ondes sonores : ce sont des ondes *longitudinales*, la perturbation est colinéaire au sens de propagation. Elles sont caractérisées par p la surpression et \vec{v} la vitesse des molécules. Leur célérité de propagation est de 340 m.s^{-1} dans l'air et d'environ 1500 m.s^{-1} dans l'eau. Le son audible à une fréquence comprise entre 20 Hz et 20 kHz , mais les spectres sonore s'étend au-delà dans les ultrasons et en-deçà dans les infrasons.

Ondes électromagnétiques : ce sont des ondes *transverses*, la perturbation est perpendiculaire au mouvement. Elles sont caractérisées par \vec{E} le champ électrique et \vec{B} le champ magnétique. Leur célérité de propagation est de $399792458 \text{ m.s}^{-1}$ dans le vide. La lumière visible s'étend de 400 nm (soit $3,75 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$) à 800 nm ($7,5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$). En deçà, on trouve les infrarouges, les ondes radios puis le micro-ondes, et au-delà on trouve les rayons X puis les rayons γ .

SP3.2 Ondes progressives

L'équation différentielle caractérisant une onde ne peut être exprimée, car elle fait intervenir une variable de temps et une variable d'espace. On peut cependant regarder des solutions à x -fixé et à t -fixé.

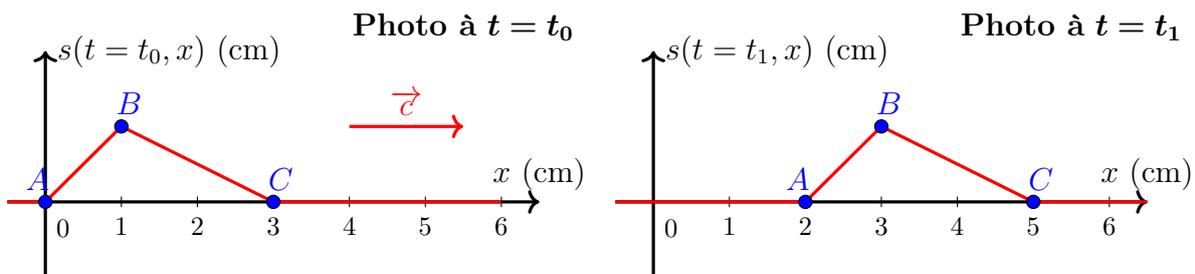


FIGURE 3 – Ondes progressives

Ondes progressives vers les x -croissants : il s'agit d'un déplacement en bloc, le signal ne dépend pas de x et de t séparément, mais de $x - ct$, avec c la célérité. On note

$$s(x, t) = f(x - ct)$$

Ondes progressives vers les x -décroissants : il s'agit d'un déplacement en bloc "inversé". Le signal dépend donc de

$$s(x, t) = f(x + ct)$$

Retards temporels : on cherche à exprimer $s(x = x_1, t)$ et $s(x = x_2, t)$. Pour une onde progressive vers les x -croissants, on a

$$\begin{aligned} s(x = x_1, t) &= s\left(x = x_2, t + \left(\frac{x_1 - x_2}{c}\right)\right) = f(x_2 - ct) \\ &= f\left(x_2 - c\left(t + \frac{x_1 - x_2}{c}\right)\right) = s(x = x_2, t - \tau) \quad \text{avec } \tau = -\frac{x_1 - x_2}{c} \end{aligned}$$

Passer de $s(x, t = t_0)$ à $s(x = x_0, t)$: Prendre les points remarquables (début, sommet et fin de l'onde), et regarde quand est-ce que chacun atteint le point x .

Ondes progressives sinusoïdales : si $s(x = 0, t)$ est sinusoïdale, de sorte que $s(x = 0, t) = A \cos(\omega_0 \cdot t + \varphi)$. Si l'onde est progressive vers les x -croissants et de célérité c , on a alors

$$s(x, t) = A \cos\left(\omega_0 \cdot \left(t - \frac{x}{c}\right)\right)$$

Ce signal a donc partout la même pulsation ω_0 et la même amplitude A .

SP3.3 Analyse de Fourier et double périodicité

Tout **signal périodique** "gentil" est une somme de fonctions sinusoïdales :

$$s(t) = a_0 + a_1 \cos(\omega_1 \cdot t + \varphi_1) + a_2 \cos(\omega_2 \cdot t + \varphi_2) + \dots + a_n \cos(\omega_n \cdot t + \varphi_n)$$

- $a_0 = \int_{t_0}^{t_0+T} s(t) dt$ la valeur moyenne
- ω_1 est la pulsation
- $a_1 \cos(\omega_1 \cdot t + \varphi_1)$ est le fondamental
- $a_n \cos(\omega_n \cdot t + \varphi_n)$ est l'harmonique de rang n
- $\omega_n = n \cdot \omega_1$

On peut alors tracer les spectres en amplitudes (a_n en fonctions de ω_n associés) ou en phase des harmoniques pour caractériser le signal

Périodicité	Pulsation	Période	Fréquence
Spatiale	vecteur d'onde k en $rad.m^{-1}$	longueur d'onde $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ en m	nombre d'onde $\sigma = \frac{k}{2\pi}$ en m^{-1}
Temporelle	pulsation ω en $rad.s^{-1}$	période $T = \frac{2\pi}{\omega}$ en s	fréquence $f = \frac{\omega}{2\pi}$ en s^{-1}

TABLE 2 – Double périodicité

On se limite à une propagation **unidimensionnelle** dans un milieu **linéaire** (car sinon la somme de deux solutions n'est pas elle-même solution), **non-absorbant** et **non-dispersif** (sinon chaque harmonique a sa propre célérité).

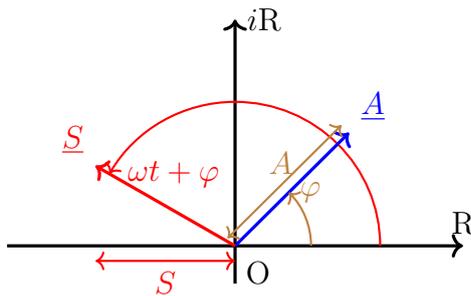
SP4 Superposition d'ondes

SP4.1 Définitions

Deux ondes sont **synchrones** si elles ont la **même pulsation**. Si on a deux signaux synchrones $s_1(t) = a_1 \cos(\omega_1 \cdot t + \varphi_1)$ et $s_2(t) = a_2 \cos(\omega_2 \cdot t + \varphi_2)$ alors $\varphi_2 - \varphi_1$ est l'**avance de phase**. Elle ne dépend pas du choix arbitraire de l'origine des temps. Si $\Delta\varphi \equiv 0 [2\pi]$ les signaux sont en phase, si $\Delta\varphi \equiv \pi [2\pi]$ les signaux sont en opposition de phase, et si $\Delta\varphi \equiv \frac{\pi}{2} [2\pi]$ les signaux sont en quadrature.

SP4.2 Notation complexe et représentation de Fresnet

Afin de simplifier les calculs, on remplacera le signal s par un signal complexe.



Le signal $s = A \cos(\omega \cdot t + \varphi)$ est remplacé par $\underline{S} = A \exp(j(\omega \cdot t + \varphi))$. On a alors $s = \text{Re}(\underline{S})$. On définit l'amplitude complexe $\underline{A} = A e^{j\varphi}$. On a donc $|\underline{A}| = A$ et $\arg(\underline{A}) = \varphi$.

FIGURE 4 – Représentation de Fresnet

SP4.3 Superposition de deux signaux sinusoïdaux synchrones

On se limite à des milieux linéaires, donc la superposition de deux signaux s_1 et s_2 est une somme :

- $s_1 = A_1 \cos(\omega t + \varphi_1)$
- $\underline{S}_1 = A_1 e^{j\varphi_1} e^{j\omega t}$
- $s_2 = A_2 \cos(\omega t + \varphi_2)$
- $\underline{S}_2 = A_2 e^{j\varphi_2} e^{j\omega t}$

Formule des interférences : $S = S_1 + S_2$ est un signal sinusoïdal d'amplitude

$$A^2 = A_1^2 + A_2^2 + A_1 A_2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1)$$

Démonstration :

$$\underline{S} = \underline{S}_1 + \underline{S}_2 = \underline{A}_1 e^{j\omega t} + \underline{A}_2 e^{j\omega t} = (\underline{A}_1 + \underline{A}_2) e^{j\omega t}$$

On a donc $\underline{A} = \underline{A}_1 + \underline{A}_2$ comme $|\underline{A}|^2 = A^2$

$$\begin{aligned} A^2 &= \underline{A} \times \underline{A}^* = (\underline{A}_1 + \underline{A}_2)(\underline{A}_1^* + \underline{A}_2^*) = \underline{A}_1 \underline{A}_1^* + \underline{A}_2 \underline{A}_2^* + 2\text{Re}(\underline{A}_1 \underline{A}_2^*) \\ &= A_1^2 + A_2^2 + A_1 A_2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1) \end{aligned}$$

Si $A_1 = A_2$, la relation se simplifie en $A = 2A_1 \cos\left(\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2}\right)$

SP4.4 Ondes stationnaires : corde de Melde

Étude d'un cas simple : signaux de même amplitude, extrémités fixes :

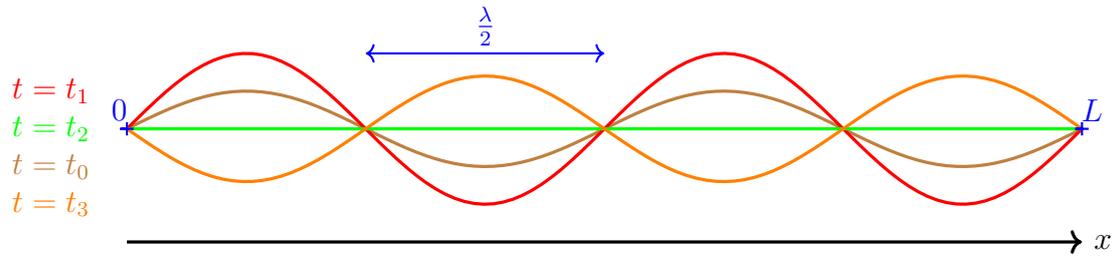


FIGURE 5 – Ondes stationnaires sur une corde de Melde

On a $s_1(x, t) = A \cos(\omega t - kx)$ et $s_2(x, t) = A \cos(\omega t + kx)$, donc

$$\begin{aligned} S &= s_1 + s_2 = A \cos(\omega t - kx) + A \cos(\omega t + kx) \\ &= \mathbf{2A \cos(\omega t) \cos(kx)} \end{aligned}$$

On a bien affaire à une **onde stationnaire**, car les variables de temps et d'espace sont découplées, on peut écrire $S(x, t) = f(t) \times g(x)$. On fixe $x = x_0$ pour parler du déphasage des signaux :

$$s_1(x = x_0, t) = A \cos(\omega t + \varphi_1(x_0)) \text{ et } s_2(x = x_0, t) = A \cos(\omega t + \varphi_2(x_0))$$

On pose donc $\varphi_1(x_0) = kx_0$ et $\varphi_2(x_0) = kx_0$. Au niveau des nœuds, il y a interférences destructives, donc

$$\begin{aligned} \varphi_2(x_0) - \varphi_1(x_0) &= kx_0 + kx_0 = \pi + 2n\pi \\ \frac{2k}{2\pi}x_0 &= \frac{1}{2} + n \quad \text{or } k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{donc } \mathbf{x_0 = \frac{\lambda}{4} + \frac{n\lambda}{2}} \end{aligned}$$

On peut donc retrouver la distance entre deux nœuds, elle correspond aux annulations de la fonction espace : $\cos kx$. On a $\cos kx = 0 \Leftrightarrow kx = \frac{\pi}{2} + n\pi$. La distance entre deux nœuds est donc de $\frac{\lambda}{2}$.

Modes propres : on veut respecter les conditions aux limites (nœud en $x = 0$ et $x = L$), il faut donc introduire une phase :

$$\begin{aligned} s_1 &= A \cos(\omega t + kx + \varphi_1) & s_2 &= A \cos(\omega t - kx + \varphi_2) \\ S &= s_1 + s_2 = A \cos\left(kx + \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2}\right) \sin\left(\omega t + \frac{\varphi_2 + \varphi_1}{2}\right) \end{aligned}$$

On choisit l'origine des temps pour que $\frac{\varphi_2 + \varphi_1}{2} = 0$ et on note $\Phi = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2}$. L'équation devient alors : $A \cos(\omega t) \cos(kx + \Phi) = A \cos(\omega t)(B \cos kx + C \sin kx)$. En regardant les conditions aux limites on trouve $B = 0$ et, si $C \neq 0$, on a $\mathbf{L = \frac{n\lambda}{2}}$.

Cela permet d'exprimer la fréquence propre : $f_n = \frac{c}{\lambda} = \frac{cn}{2L}$ on a alors $f_1 = \frac{c}{2L}$ la fréquence du fondamental, et $f_n = \frac{cn}{2L}$.

On admet que tout signal respectant les conditions aux limites peut s'écrire comme une somme de modes propres :

$$s = \sum_{i=1}^n A_k \cos(\omega_i + \varphi_i) \sin(k_i x)$$

avec $\omega_n = n\omega_1$ et $k_n = nk_1$. Sans les conditions aux limites, tout facteur réel entrerait dans la décomposition, il faudrait remplacer la somme par une intégrale.

Instruments à cordes : quand on accorde, on modifie la tension T , or $c = \sqrt{\frac{T}{\mu}}$: la célérité change, et donc la fréquence, car $f_1 = \frac{c}{2L}$, quand on joue, on modifie la longueur de la partie vibrante.

SP4.5 Expérience des trous de Young

En 2D ou en 3D, on rajoute un coefficient d'atténuation même sans dissipation. On prend deux sources en phase S_1 et S_2 , on choisit la phase à l'origine nulle, soit $s_1(S_1, t) = \cos(\omega t)$ et $s_2(S_2, t) = \cos(\omega t)$. On va utiliser la formule des interférences pour calculer l'amplitude de la somme des signaux. Comme on lace l'écran suffisamment loin pour que l'amplitude des deux signaux soit la même, les interférences ne dépendent que du déphasage $\varphi_1 - \varphi_2$. On a $s_1(M, t) = \cos(\omega t - \omega \frac{S_1 M}{c})$ donc $\varphi_1 = -k S_1 M$, de même $\varphi_2 = -k S_2 M$.

Donc $\varphi_2 - \varphi_1 = k(S_2 M - S_1 M) = \frac{2\pi}{\lambda}(S_2 M - S_1 M)$ donc $\frac{\Delta\varphi}{2\pi} = \frac{\delta}{\lambda}$ avec δ la différence de marche. On peut montrer que si la distance écran-source D est très grande devant l'écart entre les sources a , $\delta = \frac{ay}{D}$ avec y la distance entre point M et le centre de l'écran (Pythagore et approximation $\sqrt{1+x} \approx 1 + 0.5x$ si $x \ll 1$)

On définit i l'**interfrange** comme la distance entre deux franges consécutives de la figure d'interférence. C'est donc le plus petit y tel que $\delta = \lambda$, on a donc $i = \frac{\lambda D}{a}$.

SP4.6 Diffraction

La diffraction est en fait un phénomène d'interférences quand une onde rencontre un obstacle ou une petite ouverture. Selon le **principe d'Huygens**, on peut considérer chaque point du front d'onde comme source qui, interférant entre elles permettent de construire le front d'onde suivant.

On peut étudier chaque point de l'ouverture avec celui situé une demi-ouverture plus loin et généraliser à tous pour la figure de diffraction. On considère θ l'angle entre les interférences constructives et la première annulation (demi-cône de diffraction). Comme θ est petit, on approxime $\theta \approx \tan \theta \approx \sin \theta$. La première annulation correspond à $\delta = \frac{\lambda}{2}$ donc $\frac{\lambda}{2} = \frac{ay}{D}$, comme on considère deux sources séparées par une demi-ouverture, $a = \frac{d}{2}$. De plus on a géométriquement $\frac{y}{D} = \tan \theta$, donc $\frac{d}{2} \tan \theta = \frac{\lambda}{2}$ soit $\theta \approx \frac{\lambda}{d}$. (si $\lambda \leq d \leq 100$)

OG Optique géométrique

OG1 Lois fondamentales de l'optique géométrique

Optique : études des phénomènes visibles ou des OEM en général

Optique géométrique : approximation qui ne prend pas en compte le caractère ondulatoire de la lumière. Néglige la diffraction (absence de petits obstacles et ouvertures) et les interférences (phénomène rare)

Source lumineuse :

- à incandescence (soleil, lampe), spectre continu
- excitation de gaz (sodium, mercure, néon (après conversion)), spectre de raie
- émission stimulée (laser), spectre de raie très fine monochromatique

Peut être ponctuelle ou étendue, ainsi que primaire (soleil) ou secondaire (lune)

Couleur : elle est liée à la longueur d'onde dans le vide, ou a des combinaisons de longueur d'onde

OG1.1 Principes fondamentaux

Principe de propagation rectiligne : dans un milieu **homogène** (mêmes propriétés en tout point) et **isotrope** (mêmes propriétés dans toutes les directions) les rayons lumineux sont des **portions de droites**.

Retour inverse : La trajectoire d'un rayon lumineux ne dépend pas du sens dans lequel celui-ci se propage

OG1.2 La réflexion

Elle correspond à un changement brutal de direction au sein du même milieu. Sur un miroir plan, on note i l'angle entre le rayon incident et la normale (au miroir-plan, au point d'incidence) et r l'angle entre la normale et le rayon réfléchi. Les lois de Snell-Descartes de la réflexion sont :

1. le rayon incident, la normale et le rayon réfléchi sont dans le même plan
2. les angles i et r sont égaux

OG1.3 La réfraction

Elle correspond à un changement brutal de direction au niveau d'un dioptre entre un milieu d'indice n_1 et un milieu d'indice n_2 . Sur un miroir plan, on note i l'angle entre le rayon incident et la normale et t l'angle entre la normale et le rayon transmis. Les lois de Snell-Descartes de la réflexion sont :

1. le rayon incident, la normale et le rayon transmis sont dans le même plan
2. $n_1 \sin(i) = n_2 \sin(t)$

A incidence rasante, il n'y a réfraction que si l'on passe à un milieu plus réfringent. Dans le cas contraire, il y a **réflexion totale** si l'angle i est supérieur à l'angle $i_{\text{limite}} = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$.

La dispersion : Si lors de la réfraction l'un des milieux est dispersif, la célérité de l'onde dépend de sa fréquence, donc son indice aussi. L'angle de réfraction varie alors selon les couleurs : on aperçoit des aberrations chromatiques.

OG2 Image et objet en optique

Système optique : système déviant la lumière formé de miroirs et de dioptres

Objet : point d'intersection des rayons incidents (réel) ou d'intersection des prolongements de ceux-ci (virtuels). L'objet est donc défini en rapport à un système optique

Image : intersection des rayons émergents (ou de leur prolongement)

OG2.1 Stigmatisme rigoureux et approché

Stigmatisme rigoureux : un système \mathcal{S} est rigoureusement stigmatique pour un couple de point A, A' si tout rayon incident passant par A passe par A' . On dit alors que A est l'objet de A' , que A' est l'image de A , que A et A' sont conjugués, et on note $A \xrightarrow{\mathcal{S}} A'$.

A' peut être réelle ou virtuelle. De plus, si le faisceau incident ou émergent est constitué de rayons parallèles, on considère que l'objet ou l'image se trouve à l'infini.

Stigmatisme approché : Un système optique est approximativement stigmatique pour le couple A, A' , si tout rayon incident passant par A correspond à un rayon émergent passant à *proximité* de A' . On considère qu'il y a stigmatisme approché lorsque la taille de la tâche est inférieure à la taille du détecteur élémentaire (bâtonnet, CCD ou grain de pellicule).

OG2.2 Aplanétisme et grandissement

Système centré : c'est un système invariant par rotation autour d'un axe (appelé axe optique)

Plan de front : Plan perpendiculaire à l'axe optique

Aplanétisme : Pour un système centré, il y a aplanétisme si l'image d'un plan de front est un plan de front. L'aplanétisme permet donc de tracer l'image d'un objet perpendiculaire à l'axe en ne trouvant l'image que d'un seul point.

Grandissement : soit \mathcal{S} un système optique centré, et AB un objet transverse tel que $AB \xrightarrow{\mathcal{S}} A'B'$, on définit le grandissement γ par $\gamma = \frac{A'B'}{AB}$. Cette grandeur est sans dimension et contient à la fois les informations de rapport de taille (valeur) et d'inversion ou non de l'image (signe).

OG2.3 Miroir et dioptre plan

Miroir plan : le miroir plan est rigoureusement stigmatique, l'objet A et l'image A' sont symétriques au travers du miroir, donc si l'un est réel, l'autre est virtuel. La formule de conjugaison d'un miroir \mathcal{M} est donc, si l'on définit le point H comme la projection orthogonale de A sur le plan \mathcal{M} :

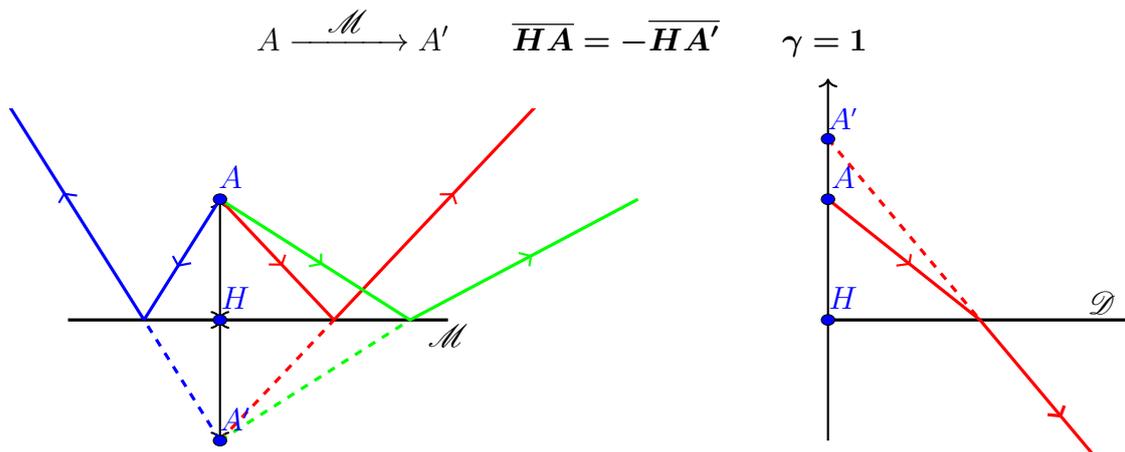


FIGURE 6 – Miroir et dioptre plan

Dioptre plan : après passage par un dioptre, les prolongements des rayons ne se croisent pas au même endroit. Si l'on se limite aux rayons proches de la normale, il y a cependant stigmatisme approché. Si l'on considère le dioptre \mathcal{D} entre un milieu d'indice n_1 et un milieu d'indice n_2 , on a $n_1 \sin i = n_2 \sin r$. Si on prend la point H comme le projeté orthogonal de A sur le \mathcal{D} , et I le point d'incidence, on a de plus $\tan i = \frac{HI}{HA}$ et $\tan r = \frac{HI}{HA'}$. Comme on se limite aux rayons proches de la normale on a $|i| \ll 1$ donc $\tan i \approx \sin i$. Ce qui donne la relation de conjugaison :

$$A \xrightarrow{\mathcal{D}} A' \quad \frac{\overline{HA}}{n_1} = \frac{\overline{HA'}}{n_2}$$

OG3 Lentilles minces dans l'approximation de Gauss

Un système *centré* est utilisé dans les conditions de Gauss si l'on se limite aux rayons *proche et peu inclinés* par rapport à l'axe optique. Si un système est utilisé dans les conditions de Gauss, il y a stigmatisme approché et aplanétisme.

Lentille mince : C'est un milieu homogène isotrope et transparent d'indice différent du milieu extérieur délimité par deux sphères ou une sphère et un plan. On considère qu'elle est mince si son épaisseur est négligeable devant les rayons de ces sphères et la distance entre leur centre. Le symbole \Downarrow représente une lentille mince utilisée dans les conditions de Gauss.

Lentilles convergentes (convexes)	biconvexe $\left(\right)$	plan-convexe $\left) \left(\right)$	ménisque-convexe $\left) \left(\right)$
Lentilles divergentes (concaves)	biconcave $\left) \left(\right)$	plan-concave $\left(\left(\right)$	ménisque-concave $\left(\left(\right)$

TABLE 3 – Types de lentilles minces

OG3.1 Points et rayons particuliers

Points particuliers : on admet l'existence des points suivants, ainsi que les propriétés associées

- **Le centre optique O** est l'intersection de la lentille et de l'axe optique. Tout rayon passant par O n'est pas dévié.
- **Le foyer principal image F'** est l'intersection des rayons émergents pour les rayons arrivant parallèles à l'axe optique (objet à l'infini)
- **Le foyer principal objet F** est l'intersection des rayons incidents pour les rayons émergents parallèles à l'axe optique (image à l'infini)
- **Les foyers secondaires** ou le **plan focal** correspondent au plas de front contenant F' et F sur lequel tout faisceau incident parallèle converge et d'où provient tout faisceau divergent.
- **La distance focale f'** correspond à la distance focale image $\overline{OF'}$. On admet $\overline{OF'} = -\overline{OF}$
- **La vergence V** est l'inverse de la distance focale, exprimée en dioptries δ (m^{-1}) Si $V > 0$ alors la lentille est convergente, sinon elle est divergente.
- **Le diamètre apparent α** ou angulaire d'un objet et la taille angulaire qu'il occupe dans le champ de vision. $\tan \alpha = \frac{\text{taille}}{\text{distance}}$

OG3.2 Relations de grandissement et conjugaison

Relations de grandissement : pour une unique lentille \mathcal{L} , et un objet ponctuel A sur l'axe optique tel que $A \xrightarrow{\mathcal{L}} A'$, on peut démontrer en utilisant le théorème de Thalès que dans les triangles ABO et $A'B'O$ pour la première formule, et dans les triangles formés par les rayons passant par les foyers objet et image, on trouve :

$$\gamma = \frac{\overline{FO}}{\overline{FA}} = \frac{\overline{F'A'}}{\overline{F'O}} = \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}}$$

Relations de conjugaisons : avec les mêmes hypothèses (lentille unique, A sur l'axe, $A \xrightarrow{\mathcal{L}} A'$) on peut démontrer depuis les deux relations de grandissement, la relation de conjugaison de Newton, puis celle de Descartes avec les relations de Chasles :

$$\overline{FA} \times \overline{F'A'} = -f'^2 \quad \frac{1}{\overline{OA'}} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{f'}$$

OG4 Instruments d'optique

OG4.1 L'œil

L'œil peut-être considéré comme un système optique centré comportant un *diaphragme* (l'iris ou la pupille), une *lentille* (le cristallin) et un *écran* (la rétine). Un œil emmétrope (normal) voit net

à l'infini (c'est la punctum remotum), pour voir des objets proches, le cristallin se déforme, ce qui modifie sa vergence. On parle d'accommodation. Me punctum proximum est lui, à 25 cm. Un œil myope voit ces deux points plus près, tandis qu'un hypermétrope les voit plus loin. La limite de résolution de l'œil se mesure en diamètre apparent et vaut $\alpha \approx 3.10^{-4} \text{ rad}$

OG4.2 Méthode de Bessel et Silbermann

Ce sont deux méthodes de **focométrie**, visant à mesurer la distance focale d'une lentille. On fixe l'objet réel et l'écran à une distance D l'un de l'autre, on cherche à obtenir une image réelle sur l'écran.

L'objet est l'image étant réels, on a $\overline{OA} < 0$, $\overline{OA'} > 0$ et donc $\gamma < 0$ l'image est renversée. De plus, on déduit de la formule de conjugaison de Descartes que la lentille doit être convergente.

On veut montrer qu'on trouve une image si et seulement si $D \geq 4f'$, on pose $p = \overline{OA}$ et $p' = \overline{OA'}$. On a $p' - p = D$ et $\frac{1}{p'} - \frac{1}{p} = \frac{1}{f'}$ soit $pf' - (D+p)f' = p(D+p)$, ce qui donne en simplifiant $p^2 + Dp + Df' = 0$. Or ce polynôme n'admet des solutions que si $D^2 - 4Df' \geq 0$ soit $D \geq 4f'$.

Méthode de Bessels : si $\overline{OA} = 2\overline{OF}$, on a affaire à un montage $2f' - 2f'$, la lentille se trouve donc au milieu du montage, on obtient une image à $\overline{OA'} = 2f'$ de grandissement $\gamma = -1$ et $f' = \frac{D}{4}$.

Méthode de Silbermann : on choisit D de telle sorte que $D > 4f'$. On note O_1 et O_2 les deux positions de la lentille donnant une image nette sur l'écran, et $d = O_1 - O_2 = p_1 - p_2$ la distance entre les deux. p_1 et p_2 sont les deux solutions du polynôme $p^2 + Dp + Df' = 0$ telle que $p_1 > p_2$ donc $p_1 = \frac{-b+\sqrt{\Delta}}{2}$ et $p_2 = \frac{-b-\sqrt{\Delta}}{2}$. Donc $d = p_1 - p_2 = \sqrt{\Delta}$ donc $d^2 = D^2 - 4Df'$ ce qui donne $f' = \frac{D^2 - d^2}{4D}$

OG4.3 Association de lentilles

On peut déterminer l'image d'une association en calculant les images intermédiaires par chaque lentille. Un système est **afocal** si un faisceau incident parallèle à l'axe correspond à un faisceau émergent parallèle. Sinon on peut trouver les foyers d'une association en trouvant l'image d'un objet à l'infini.

Lentilles accolées : si $O_1 = O_2$, alors l'association de \mathcal{L}_1 et \mathcal{L}_2 est équivalente à une unique lentille \mathcal{L}_{eq} . En utilisant les relations de Descartes, on montre que $O_{eq} = O_1 = O_2$, $V_{eq} = V_1 + V_2$ et on vérifie qu'on a bien $\gamma = \frac{\overline{O_{eq}A'}}{\overline{O_{eq}A}}$

TM Transformation de la matière

TM1 Description d'un système physico-chimique

TM1.1 État physique

Un système peut-être soit :

- Gazeux, peu dense ($\rho_{air} = 1,3 \text{ g.L}^{-1}$ à 1 bar et 25°), facilement déformable et compressible
- Liquide, bien plus dense ($\rho_{eau} = 1 \text{ kg.L}^{-1}$ à 1 bar...), reste déformable, mais est peu compressible
- Solide, dense ($\rho_{fer} = 7 \text{ kg.L}^{-1}$), et difficilement compressible ou déformable. On distingue les cristaux (ordonnés, ex : diamant) et les amorphes (ordre sur quelque distances atomiques, ex : verre)

Variété allotropique : même formule chimique, mais propriétés différentes (ex diamant-graphite, eau-vapeur)

Réaction de changement d'état : Seul l'état physique est modifié, et pas la formule chimique.
Ex : $H_2O_{(l)} = H_2O_{(g)}$

Réaction nucléaire : correspondent à des modifications de la structure du noyau atomique (rayon du noyau $10^{-15} m = 1 fm$, et d'un atome $10^{-10} m = 100 pm = 1 \text{ \AA}$)

Réaction chimique : transformation qui conserve les éléments et les charges, par exemple $CH_4_{(g)} + 2O_2_{(g)} = 2H_2O_{(g)} + CO_2_{(g)}$

TM1.2 Composant physico-chimique

Un système est formé d'une ou plusieurs **phases**, l'interface entre deux phases correspond à une **discontinuité** de certaines grandeurs intensives (masse volumique, indice de réfraction...)

Paramètres physico-chimique : on peut caractériser une phase φ d'un système à l'aide des paramètres suivants :

Physique : Température, pression, indice de réfraction

Chimique : sa composition (concentration molaire ou massique, fraction molaire ou massique),

$$\text{pour rappel : } \chi_i = \frac{n_i}{\sum_{j \in \varphi} n_j}$$

Ne pas oublier de lister les phases (en général une phase gaz, autant de phases liquides que de fluides non-miscibles, et une phase solide)

TM1.3 Loi des gaz parfaits

Pour un gaz **parfait** (pas d'interaction entre les molécules) à l'**équilibre**, on a

$$PV = nRT$$

Avec

— P la pression (Pa)

— V le volume (m^3)

— T la température

— n la quantité de matière des gaz

— R la constante des gaz parfaits ($R =$

$8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$)

Rappel : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ atm} = 101352 \text{ Pa} \approx 1 \text{ bar}$ et $0^\circ C = 273.15^\circ K$

Pression partielle : dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits, on peut alors définir la pression partielle de l'espèce i , grandeur calculée (non mesurable) correspondant à la pression qu'exercerait i seul dans le même volume à même température. On a donc :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = \chi_i P_{tot}$$

TM2 Équilibre chimique

TM2.1 Loi d'action des masses

Activité : c'est une grandeur sans dimension qui caractérise le comportement d'un composant physico-chimique. Elle vaut :

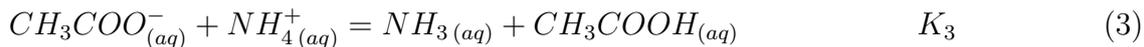
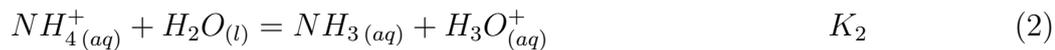
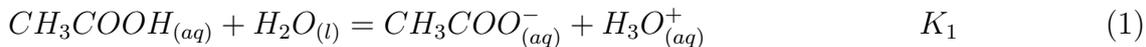
- pour un gaz : $a = \frac{P_i}{P_0}$ (avec P_0 une pression de référence (1 bar))
- pour un liquide, solide ou solvant : $a = 1$
- pour un soluté, : $a = \frac{C_i}{C_0}$ (C_0 concentration de référence = $1g.mol^{-1}$)

Quotient de réaction : il caractérise la réaction et dépend de son écriture (coefficients stoechiométriques).

$$\text{La réaction } \sum_i \alpha_i A_i = \sum_j \beta_j B_j \text{ a pour quotient de réaction } Q = \frac{\prod_j a(B_j)^{\beta_j}}{\prod_i a(A_i)^{\alpha_i}}$$

Loi d'action des masses : à l'équilibre, le quotient Q d'une réaction ne dépend pas des quantités de matières initiales. On a $Q_{eq} = K(T)$ où K est une **constante dépendant que de la température** et l'écriture de l'équation de réaction, on l'appelle constante d'équilibre ou constante thermodynamique.

Calcul d'une constante d'équilibre : exemple, pour les réactions :



On remarque en calculant les quotients de réaction que $K_3 = \frac{K_2}{K_1}$, en rappelant qu'on a (3) = (2) - (1), on remarque ici une relation exponentielle.

TM2.2 Évolution et état final d'un système chimique

Évolution : on cherche à déterminer le sens d'une réaction (direct ou réciproque), pour ce faire on détermine l'état initial, et on calcule le quotient Q de la réaction. Si $Q < K$, l'activité des produits est trop faible, la réaction se fait dans le sens direct, si $Q > K$, c'est l'inverse.

État final : afin de le déterminer, on va :

1. Lister les espèces présentes ainsi que leurs caractéristiques (quantité, concentration, attention à la dilution!)
2. Trouver la réaction (soit évidente ex auto-protolyse, soit donné) et sa constante
3. Faire un tableau d'avancement en mol ou d'avancement volumique en $mol.L^{-1}$. Exemple :

	$H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = H_2O_{(l)}$		
État initial	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$0.5 \cdot 10^{-2}$	solvant
État intermédiaire	$1.5 \cdot 10^{-2} - x$	$0.5 \cdot 10^{-2} - x$	solvant
État final	10^{-2}	ϵ	solvant

4. **Critère :** si $K > 10^4$ on considère que la réaction est totale.
 - si $10^{-4} < K < 10^4$ la réaction est limitée
 - si $K < 10^{-4}$ la réaction est nulle.

Ici la constante $K = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$ donc la réaction est totale. On ne peut cependant la négliger devant le réactif limitant (de même pour les réactions très peu avancés, on peut négliger l'avancement devant les grandeurs non nuls, mais pas devant 0), on le calcule donc : on a

$$\frac{1}{[H_3O^+_{(aq)}][HO^-_{(aq)}]} = Q_{eq} = K = \frac{1}{K_e} \text{ soit } [HO^-_{(aq)}] = \frac{K_e}{[H_3O^+_{(aq)}]} = 10^{-12} mol.L^{-1}$$

TM3 Suivi cinétique

Vitesse volumique d'apparition : ou de disparition V en $mol.L^{-1}.T^{-1}$ d'une espèce X est :

$$V_{app}(X) = \frac{d[X]}{dt} \quad V_{disp}(X) = -\frac{d[X]}{dt} - V_{app}(X)$$

Vitesse de réaction : pour une équation de réaction fixée, on définit la vitesse de réaction en fonction de l'avancement volumique x :

$$V_r = \frac{dx}{dt}$$

Si l'on a une unique réaction, de la forme $\sum_i \alpha_i A_i = \sum_j \beta_j B_j$, on a la relation $V_{app}(A_i) = \alpha_i V_r$ et $V_{disp}(B_j) = \beta_j V_r$. Si deux réactions (1) et (2) consomment l'espèce X en parallèle, avec des coefficients stœchiométriques respectif de a et b , alors $V_{disp}(X) = aV_{r1} + bV_{r2}$

TM3.1 Méthodes de suivi cinétique

Méthodes chimiques : Elles sont applicables partout, mais fastidieuse et destructives. Elle consiste à faire des prélèvements réguliers, stopper la réaction dans les prélèvements (en diluant ou refroidissant), puis faire un dosage.

Méthodes physiques : non-destructives, mais plus complexes à mettre en œuvre, elles consistent à mesurer une grandeur qui dépend de l'avancement.

Conductimétrie : la réaction consomme/produit des ions, on mesure la résistance R à l'aide d'un conductimètre (deux électrodes trempées dans la solution). On a $R = \rho \frac{e}{S}$, et $G = \frac{1}{R} = \sigma \frac{S}{e}$ avec :

- R la résistance mesurée (en ohm Ω)
- e l'écart entre les plaques (en m)
- S la surface des plaques
- G la conductance e siemens $S = \Omega^{-1}$
- ρ la résistivité qui dépend du milieu en $\Omega.m$
- σ la conductivité en $S.m^{-1} = \Omega^{-1}.m^{-1}$

La loi de Kohlrausch relie la conductivité aux espèces présentes dans le milieu : $\sigma = \sum \lambda_i C_i$, avec i une espèce, C sa concentration (en $mol.L^{-1}$ et λ sa conductivité molaire ionique en $S.mol^{-1}.m^{-2}$. Il faut donc bien convertir C en $mol.m^{-1}$, et ne pas oublier les ions spectateurs. À savoir : $\lambda_{H_3O^+} > \lambda_{HO^-} > \lambda_i$

Colorimétrie : la réaction consomme produit une espèce très colorée. On mesure $A = \ln\left(\frac{P_{incident}}{P_{mergent}}\right)$ La loi de Beer-Lambert relie A à la concentration : $A = L \sum_i \epsilon_\lambda(i) C_i$ avec :

- A l'absorbance (sans unité)
- P la puissance (en N)
- L la longueur de solution traversée (en m)
- $\epsilon_\lambda(i)$ le coefficient d'absorption molaire de i à λ (en $mol^{-1}.m^2$)
- C la concentration en $mol.L^{-1}$

Mesure de pression : n_{gaz} varie dans un volume fixe à température constante (peu exo/endothérme). On utilise la loi des gaz parfaits $PV = n_{gaz\ tot} RT$

TM3.2 Facteurs cinétiques

- Température
- Concentration
- catalyseurs
- pression
- milieu réactionnel
- photosynthèse

Effet de la concentration : une réaction $\sum_i \alpha_i A_i = \sum_j \beta_j B_j$ admet un ordre si on peut écrire sa vitesse sous la forme $V_r = k \prod_i [A_i]^{a_i}$, avec k et a_i qui ne dépendent pas des concentrations. (la loi de vitesse est trouvée expérimentalement). Si la réaction admet un ordre, on définit :

- l'ordre partiel de l'espèce A_i qui vaut a_i
- l'ordre total : $\sum_i a_i$

Effet de la température : une réaction avec ordre suit la loi d'Arrhenius si le facteur k s'écrit $k = A e^{-\frac{Ea}{R \cdot T}}$ avec :

- k la constante de vitesse $J \cdot mol^{-1}$
- A le facteur de fréquence pré-exponentiel
- Ea l'énergie molaire d'activation en $J \cdot mol^{-1}$
- R la constante des gaz parfaits (= $8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
- T la température en mol

A et k ont la même unité qui dépend de l'ordre de la réaction. $A > 0$ et $Ea > 0$ ne dépendent pas (trop) de la température

Interprétation de chocs efficaces : Le fait que la vitesse de réaction augmente avec la concentration ou la température peut se comprendre par plus de chocs efficaces entre les molécules (vrai seulement si le nombre de réactifs est faible)

TM3.3 Détermination d'un ordre simple

On étudie la réaction $\alpha A \rightarrow \dots$, on a donc $\alpha V_r = V_{disp}(A)$ soit $V_r = \frac{1}{\alpha} \frac{d[A](t)}{dt}$

Méthode différentielle : si l'on a un bon moyen de mesurer la vitesse de réaction, on exploite la relation $V_r = k[A]^n$, et on trace $\ln\left(\frac{V_r}{V_{ref}}\right) = a \ln\left(\frac{[A]}{[A]_{ref}}\right) + b$ avec $a = n$ et $b = \ln\left(\frac{k}{k_{ref}}\right)$

Cas des radionucléides : désintégration d'un noyau (α : émet un noyau d'hélium 4_2He , β^+ émet un positron ${}^1_0e^+$, β^- un électron ${}^1_0e^-$). Ces réactions sont d'ordre 1, on note A l'activité (leur vitesse de disparition), N le nombre de noyaux radioactifs et α la constante de vitesse.

	Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
Loi de vitesse	$V_r = k_0$	$V_r = k_1[A]$	$V_r = k_2[A]^2$
Equa diff	$\frac{d[A](t)}{dt} = -\alpha k_0$	$\frac{d[A](t)}{dt} = -\alpha k_1[A]$	$\frac{d[A](t)}{dt} = -\alpha k_2[A]^2$
Résolution	fonction affine	équa diff d'ordre 1	Intégration $\int_0^t \frac{1}{[A]^2} \cdot \frac{d[A](t)}{dt} dt$
Solution	$[A](t) = [A]_0 - \alpha k_0 t$	$[A](t) = [A]_0 e^{-\alpha k_1 t}$	$\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k_2 t$
Méthode intégrale (vérification d'une hypothèse d'ordre, suivi physique)			
Courbe tracée	$[A](t)$	$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)$	$\frac{1}{[A]}(t)$
Lecture $y = ax + b$	$a = -\alpha k_0 \quad b = [A]_0$	$a = -\alpha k_1 \quad b = 0$	$a = \alpha k_2 \quad b = \frac{1}{[A]_0}$
Temps de demi-réaction $\tau_{\frac{1}{2}}$ (vérification d'une hypothèse d'ordre, suivi chimique)			
Valeur de $\tau_{\frac{1}{2}}$	$\frac{[A]_0}{2\alpha k_0}$	$\frac{\ln 2}{\alpha k_1}$	$\frac{1}{[A]_0 \alpha k_2}$
Courbe tracée	$\tau_{\frac{1}{2}} = f([A]_0)$	Ne dépend pas de $[A]_0$	$\tau_{\frac{1}{2}} = f\left(\frac{1}{[A]_0}\right)$
Lecture $y = ax + b$	$a = \frac{1}{2\alpha k_0} \quad b = 0$	$a = 0 \quad b = \frac{\ln 2}{\alpha k_1}$	$a = \frac{1}{\alpha k_2} \quad b = 0$

TABLE 4 – Méthodes de détermination et vérification des ordres simples

TM3.4 Réaction avec plusieurs réactifs

Dégénérescence de l'ordre : pour la réaction $\alpha A + \beta B = \gamma C$, si elle admet un ordre, on prend $[A]_0 \gg [B]_0$ alors on peut négliger l'avancement x devant $[A]$, on a donc $[A] = [A]_0$, la vitesse de réaction s'écrit donc $\mathbf{V}_r = k_{app}[\mathbf{B}]^b$ avec $k_{app} = k[A]^a$, on peut donc utiliser les méthodes précédentes pour déterminer k_{app} et b

Proportions initiales stœchiométriques : si $\frac{[a]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta}$ alors on a à tout instant : $\frac{[A]}{\alpha} = \frac{[a]_0}{\alpha} - x = \frac{[B]_0}{\beta} - x = \frac{[B]}{\beta}$ On peut donc transformer la loi de vitesse en $V_r = k \left(\frac{[B]\alpha}{\beta}\right)^a [B]^b$ donc on a $\mathbf{V}_r = \underbrace{k \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^a}_{\text{constante}} [\mathbf{B}]^{a+b}$

Méthodes des vitesses initiales : Si la réaction admet un ordre à $t = 0$, on peut en mesurant diverse valeurs de V_0 en fonction des concentrations initiales déterminer cet ordre.

MQ Mécanique quantique

MQ1 Un soupçon de mécanique quantique

En 1901, Planck introduit h , une constante d'aide pour les calculs, elle sera retrouvée par Einstein comme intervenant dans l'effet photoélectrique (1905), puis par Bohr dans la stabilité des atomes en 1923.

MQ1.1 Dualité onde-particule

Pour la lumière : elle se comporte comme une onde (diffraction, d'interférences...) mais aussi comme un corpuscule. L'effet photoélectrique (métal chargé se décharge sous certaines longueurs d'ondes avec effet de seuil) illustre la nature corpusculaire. L'expérience de Milikan montre que l'intensité du courant des électrons arraché est proportionnelle à l'intensité lumineuse, mais qu'au-dessus d'un seuil de longueur d'onde (nul sinon).

Cela met en avant le comportement corpusculaire de la lumière, un électron est arraché s'il reçoit un photon avec une énergie supérieure à W , l'énergie à fournir pour le sortir du métal.

Formule de Planck-Einstein : $E = h\nu$

Comme l'énergie se conserve, on a $E_{\text{photon}} - W = E_{\text{c'électron}}$. L'électron est arraché si son énergie cinétique est positive donc si $E_{\text{photon}} \geq W$, soit si $\lambda \leq \lambda_{\text{seuil}} = \frac{hc}{W}$

Pour la matière : De Broglie montrera que les particules de matière ont également des propriétés ondulatoires (diffraction d'électrons dans un cristal).

Relation de de Broglie : $p = \frac{h}{\lambda}$

Valable toujours	$E = h\nu = \hbar\omega$ et $p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$ (avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ constante réduite)
Photon dans le vide	$\lambda_0 = \frac{c}{\nu}$
Particules non-relativistes	$\vec{p} = m\vec{v}$ et $\varepsilon_c = \frac{1}{2}mv^2$

TABLE 5 – Utilisation des relations de physique quantique

Interprétation probabiliste : on note Ψ la fonction d'onde, contenant toutes les informations sur l'onde associé au système, On peut alors calculer la probabilité de trouver la particule à l'instant t entre x et $x + dx$ si l'on fait la mesure, elle vaut $|\Psi(x, t)|^2 dx$

MQ1.2 Puits infini

Traitement classique : on se place dans un puits de parois infiniment raides et hautes. On a alors $\varepsilon_p = 0$ si $0 \leq x \leq L$ et $+\infty$ sinon. Les conditions initiales sont $x = 0$ et $\dot{x} = v_0$. On obtient alors : En négligeant tout phénomène dissipatif, on obtient $\varepsilon_m = \varepsilon_c$

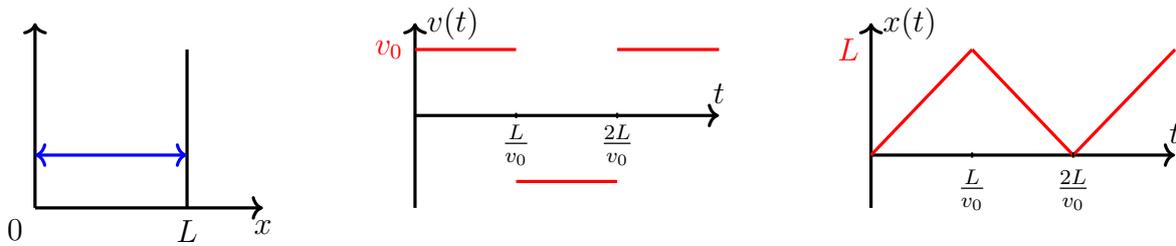


FIGURE 7 – Traitement classique d'une particule dans un puits infini

(l'énergie potentielle est nulle dans le puits), donc ε_m peut prendre toutes les valeurs possibles ($v_0 \geq 0$)

Traitement quantique : la particule ne peut se trouver hors du puits donc $|\Psi(x < 0, t)|^2 dx = |\Psi(x > L, t)|^2 dx = 0$, on a donc par continuité en 0 : $\Psi(x \leq 0, t) = \Psi(x \geq L, t) = 0$. On fait une analogie avec la corde de Melde : nœuds d'onde à chaque extrémité. Donc pour une particule non relativiste dans le puits

$$\begin{aligned} \varepsilon_m &= \varepsilon_c + 0 = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2\lambda^2 m} && \text{par analogie avec la corde de Melde : } L = n \frac{\lambda}{2} \\ &= \frac{h^2 n^2}{8L^2 m} \quad (n \in \mathbb{N}^*) \end{aligned}$$

L'énergie est donc **quantifié**, elle ne peut prendre que certaines valeurs, et est **non nulle**. Cela se comprend très bien par analogie avec l'onde (l'énergie est synonyme de la fréquence). Si on enlève le confinement, $L \rightarrow +\infty$ donc $\Delta\varepsilon_m \rightarrow 0$.

La fonction d'onde s'écrit comme une superposition de modes propres

Application : un détecteur de caméra peut-être un électron au fond d'un puits "infini", ayant l'énergie fondamentale $\varepsilon_{e,1}$ il absorbe un photon d'énergie ε_p correcte il monte au premier niveau d'excitation. Par conservation de l'énergie, on a $\varepsilon_p = \varepsilon_{e,2} - \varepsilon_{e,1}$. On en déduit que $\lambda_p = \frac{8mL^2c}{3h}$.

Ordre de grandeur : confinement des électrons dans un atome ou des nucléons dans un noyau. Il faut surtout retenir :

$$\begin{array}{lll} \text{— atome : } 10^{-10} \text{ m} & \text{— } m_{elec} = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} & \text{— } h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \\ \text{— noyau : } 10^{-15} \text{ m} & \text{— } \varepsilon_{ion H} = 13,6 \text{ eV} & \\ \text{— } m_{nucl} = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} & \text{— } 1 \text{ J} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ eV} & \end{array}$$

EC Électrocinétique

EC1 Lois fondamentales de l'électrocinétique

EC1.1 Loi de nœuds

Nœud : relie plus de trois composants

Branche : ensemble de composants entre deux nœuds

Charge électrique : elle est *quantifiée* ($q = ne$, $n \in \mathbb{Z}$), *conservée* et se mesure en coulomb C .

Courant électrique : correspond à un *mouvement d'ensemble* des porteurs de charges (électrons dans les métaux, ions dans les solutions électrolytiques).

Intensité : se mesure en ampère, correspond à la charge qui traverse une surface (orientée) entre t et $t + \delta t$: $\delta Q = I \delta t$. Elle se mesure avec un ampèremètre branché en dérivation.

Loi des nœuds : soit 1 et 2 deux points sur une même branche, on note $Q(t)$ la charge sur la portion entre 1 et 2, on a $Q(t + \delta t) = Q(t) + \delta Q_1 + \delta Q_2$ donc si les deux sont orientés dans le même sens : $Q(t + \delta t) = Q(t) + I_1 - I_2$.

En *régime permanent*, il n'y a pas d'accumulation de charges, donc $Q(t + \delta t) = Q(t)$. On a : $I_1 = I_2$, l'intensité est *la même en tout point d'une branche*.

EC1.2 Loi des mailles

Maille : une boucle fermée

Tension et potentiel : se mesurent en volts. La tension u_{AB} correspond à la différence de potentiel entre A et B . $u_{AB} = v_A - v_B$. Les tensions sont additives : $u_{AC} = u_{AB} + u_{BC}$

Le potentiel : est défini à une constante près (analogie de l'altitude), on nomme *l'origine des potentiels*

Loi des mailles : Le long d'une maille, la somme des tensions est nulle.

Inconnues et équation : on a généralement $n - 1$ loi des nœuds indépendantes dans un circuit à n nœuds, et autant de loi des mailles que de mailles disjointes, ce qui ne suffit pas à relier toutes les intensités et potentiels entre eux.

EC2 Modélisation de dipôles en régime continu

Régime continu : tensions et intensités indépendantes du temps.

Convention récepteur et générateur : si l'on oriente les tensions afin qu'elles soient positives, pour un générateur on mesure intensités dans le même sens, et dans celui opposé pour un récepteur.

Caractéristiques d'un dipôle : la fonction $u = f(i)$ ou $i = f(u)$. Un dipôle symétrique à la même caractéristique branché dans les deux sens (symétrie centrale du graphe, ex résistance), et linéaire si sa caractéristique est une droite (pile)

Dipôles particuliers : un dipôle est symétrique si sa caractéristique est inchangée par symétrie centrale, deux dipôles sont équivalents si l'on peut remplacer l'un par l'autre sans modification perceptible dans le reste du circuit (même caractéristique).

Association de dipôles : deux dipôles en série sont reliés par un fil ne contenant aucun nœud : ils sont traversés par la même intensité. Ils sont en parallèles si leurs bornes sont reliées par des fils ne traversant pas de dipôle, ils ont alors la même tension à leurs bornes.

Loi d'Ohm : pour une résistance en convention générateur de résistance R (en ohms $\Omega = S^{-1}$), on a $\mathbf{u = Ri}$

Une association de résistances en série est équivalente à une unique résistance de valeur $R_{eq} = \sum_i R_i$

Une association en dérivation est équivalente à une unique résistance $\frac{1}{R_{eq}} = \sum_i \frac{1}{R_i}$

Ponts diviseurs :

- de tension, pour n résistances en série on a $u_k = \frac{R_k}{R_1 + \dots + R_n} u$
- de courant, pour n résistances en parallèle, $i_k = \frac{\frac{1}{R_k}}{\frac{1}{R_1} + \dots + \frac{1}{R_n}} i$

Générateurs :

- idéal de tension, délivre une tension continue égale à sa force électromotrice $u = e$, pour une association en série, sommer les forces
- idéal de courant, courant continu égal à son courant électromoteur $i = \eta$, pour une association en parallèle, sommer les courants
- de Thévenin : idéal de tension + résistance en série
- de Norton : idéal de courant + résistance en parallèle

Voltmètre et ampèremètre : Un voltmètre est assimilé à une résistance infinie (ordre = $1 M\Omega$), tandis qu'un ampèremètre à une résistance très faible (1Ω)

EC3 Puissance et énergie

Convention	Récepteur	Générateur
Puissance reçue	$P_r = u \times i$	$P_r = -u \times i$
Puissance émise	$P_e = -u \times i$	$P_e = u \times i$

TABLE 6 – Puissance émise et reçue par un dipôle selon sa convention

Si un dipôle a une puissance reçue positive, il est en *Caractère récepteur*, sinon en *caractère générateur*

Un dipôle est *passif* si quelques soient les conditions d'utilisation, il a un caractère récepteur, il est *actif* sinon.

EC4 Dipôles linéaires en régime transitoire

EC4.1 L'ARQS

L'ARQS est l'approximation des régimes quasi-stationnaires, elle consiste à négliger le temps de propagation, et donc que l'intensité est la même partout dans le fil. Cela est raisonnable si $\lambda = \frac{c}{f} \gg d$ avec d la taille caractéristique du circuit. ($f = 50 \text{ Hz}$)

Dans l'ARQS, les lois de Kirchhoff, d'Ohm, ainsi que les associations de résistance/générateur, les ponts diviseurs et la puissance instantanée sont encore valables.

Un dipôle est *linéaire* si sa caractéristique vérifie une équation différentielle linéaire à coefficients constants. Ex : $u(t) = Ri(t)$

EC4.2 Condensateurs et bobines

Un condensateur est constitué de deux plaques séparées par un isolant. Lorsque l'une des plaques a pour charge q , l'autre à pour charge $-q$. On admet que $q = Cu$

On démontre similairement à la loi de noeuds que $i(t) = C \frac{du(t)}{dt}$.

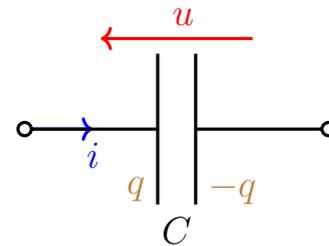


FIGURE 8 – Un condensateur

Dipôle	Condensateur	Bobine
Relation courant tension	$i(t) = C \frac{du(t)}{dt}$	$u(t) = L \frac{di(t)}{dt}$
Grandeur	Capacité en farads ($\approx nF - \mu F$)	Inductance en henrys ($\approx mH$)
En régime permanent	interrupteur ouvert	fil
Énergie stockée	$\frac{1}{2}Cu^2$	$\frac{1}{2}Li^2$
Grandeur continue	la tension	l'intensité
association en parallèle	$C_{eq} = C_1 + \dots + C_n$	$\frac{1}{L_{eq}} = \frac{1}{L_1} + \dots + \frac{1}{L_n}$
association en série	$\frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_1} + \dots + \frac{1}{C_n}$	$L_{eq} = L_1 + \dots + L_n$
modèle évolué	en parallèle avec r : $i(t) = \frac{1}{r}u + C \frac{du(t)}{dt}$	en série avec r $u(t) = ri + L \frac{di(t)}{dt}$

TABLE 7 – Récapitulatif des caractéristiques de condensateurs et bobines

Énergie stockée : elle se démontre en employant les conditions $u(t_0) = 0$ et $u(t_f) = U$ puis en intégrant $\int_{t_0}^{t_f} P_r dt = \varepsilon_c(t_f) - \varepsilon_c(t_0) = \varepsilon_c(t_f)$

Continuité : la tension/intensité aux bornes d'un condensateur/bobine est continue (sinon il y aurait une puissance infinie à un instant, ce qui est inatteignable expérimentalement)

EC5 Régime transitoire de premier ordre

Pour trouver la tension ou l'intensité en fonction du temps, on applique la méthode :

1. Trouver les conditions en régime permanent à $t = 0^-$ (positions des interrupteurs...)
2. En déduire les valeurs conservées par continuité en $t = 0^+$, et de celles-ci l'ensemble des conditions initiales
3. trouver les conditions du système en régime permanent après modification, $t \rightarrow +\infty$ (solution particulière constante)
4. Exprimer l'équation différentielle vérifiée par la grandeur étudiée pour $t > 0$
5. Résoudre cette équation différentielle sans second membre
6. la solution est somme de la solution particulière constante et de la solution homogène
7. trouver les constantes d'intégration grâce aux conditions initiales

On peut faire une étude énergétique pour vérifier des résultats (ex de la décharge d'un condensateur) en sommant les énergies dissipées/fournies par les différents dipôles ($\varepsilon = \int_0^\infty P dt$)

EC6 Régime transitoire de second ordre

On étudie un système RCL ou résistance-condensateur-bobine lié à un générateur de Thévenin. Pour simplifier, on associe les résistances du générateur, de la bobine, et de la résistance en une unique résistance. On obtient l'équation différentielle :

$$LC \frac{d^2 u}{dt^2} + RC \frac{du}{dt} + u = e$$

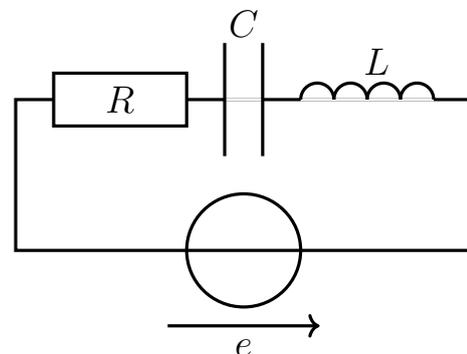


FIGURE 9 – Circuit RLC

On peut faire une analogie poussée avec la mécanique (oscillateur harmonique) et frottements fluides $f = -\lambda(v_m - v_s)$ qui donne

	Électrocinétique			Mécanique		
Équation	$L \frac{d^2q}{dt^2} + R \frac{dq}{dt} + \frac{q}{c} = e$			$m\ddot{x}_M + \lambda\dot{x}_M + kx_M = Kl_0$		
Énergie	$\frac{1}{2C}q^2$	$\frac{L}{2} \left(\frac{dq}{dt}\right)^2$	$R \left(\frac{dq}{dt}\right)^2$	$\frac{k}{2}(x_M - l_0)^2$	$\frac{m}{1}(\dot{x}_M)^2$	$\lambda(\dot{x}_m)^2$
Variables	q, i	$\frac{1}{c}$	m	x_M, \dot{x}_M	k	L

TABLE 8 – Analogie mécanique-électrique d’une équation différentielle de 2nd ordre

Résolution : forme canonique de l’équation homogène $\ddot{x} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{x} + \omega_0^2x = 0$. On cherche des solutions simples de la forme $e^{\alpha t}$, en remplaçant dans l’équation différentielle, on a donc $\alpha^2 + \frac{\omega_0}{Q}\alpha + \omega_0^2 = 0$, on a donc trois cas distincts suivant le discriminant $\Delta = \frac{\omega_0^2}{Q^2} - 4\omega_0^2$

Cas	$\Delta < 0$	$\Delta = 0$	$\Delta > 0$
Régime	Pseudo-périodique	critique	apériodique
Racines	deux complexes conjugués $\alpha = -\frac{1}{\tau} \pm j\omega$ $\tau = \frac{2Q}{\omega_0}$ et $\omega = \frac{\sqrt{-\Delta}}{2}$	une double $\alpha = -\omega$	deux réelles $-\frac{\omega_0}{2Q} \pm \frac{\sqrt{\Delta}}{2}$
Solution	$e^{-\frac{t}{\tau}}(C \cos(\omega t) + D \sin(\omega t))$	$(A + tB)e^{-\omega_0 t}$	$Ae^{\alpha_1 t} + Be^{\alpha_2 t}$
Temps caractéristique	τ	$\frac{1}{\omega_0}$	–

TABLE 9 – Résolution d’une équation différentielle de 2nd ordre selon Δ

Le facteur de qualité Q participe au temps caractéristique, il témoigne de la dissipation (pas de dissipation, pas de terme en \dot{x} , $Q \rightarrow \infty$)

Lecture graphique : pour un régime pseudo-périodique, on détermine facilement la valeur à convergence. On peut aussi lire la période propre $T = \frac{2\pi}{\omega}$ puis utiliser le décroissement logarithmique :

$$\delta = \ln \left(\frac{u(t)}{u(t + T)} \right) = \frac{T}{\tau}$$

On peut donc calculer τ , et en déduire ω_0 et Q , les paramètres de l’équation différentielle

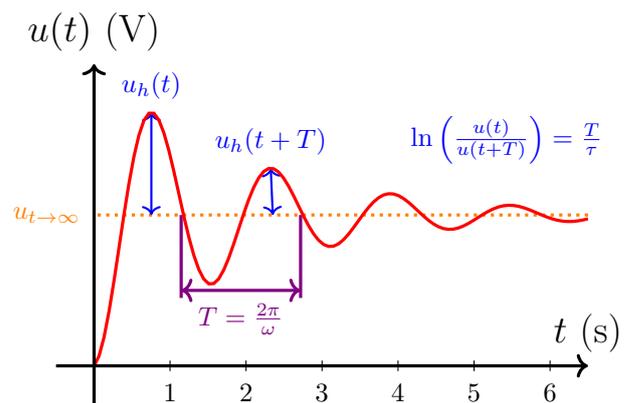


FIGURE 10 – Lecture graphique d’un 2nd ordre

Énergie stockée : dans un RCL série on a $\varepsilon_{stocke}(t) = \varepsilon_{Condensateur}(t) + \varepsilon_{Bobine}(t) = \frac{1}{2}C(u(t))^2 + \frac{1}{2}L(i(t))^2$. Or $u(t) = e^{-\frac{t}{\tau}}D \cos(\omega t + \varphi)$ et $i(t) = e^{-\frac{t}{\tau}}D' \cos(\omega t + \varphi')$ car i et u vérifient la même équation différentielle.

$$\text{Donc } \frac{\varepsilon_{stocke}(t+T)}{\varepsilon_{stocke}(t)} = e^{-\frac{2T}{\tau}} = e^{-2\frac{2\pi}{\omega} \frac{\omega_0}{2Q}} \approx e^{-\frac{2\pi}{Q}} \text{ si } Q \gg 1$$

PORTRAIT DE PHASE : il s'agit d'un graphe ayant en abscisse x et en ordonnée \dot{x} . Formes caractéristiques, pour un oscillateur harmonique, c'est un cercle autour de la position d'équilibre, pour un régime pseudo-périodique, une spirale, pour le régime apériodique, une droite...

Deux trajectoires de phases ne peuvent se croiser (elles seraient alors confondues)

EC7 Électrocinétique en régime sinusoïdal forcé

un signal sinusoïdal est de la forme $S_0 \cos(\omega_0 t + \varphi)$, on définit la valeur efficace par la racine de la moyenne du carré, soit $S_{eff} = \sqrt{\int_0^T s^2(t) dt}$, si le signal est sinusoïdal, alors $S_{eff} = \frac{S_0}{\sqrt{2}}$

En régime sinusoïdal forcé, toutes les tensions et intensités sont des fonctions sinusoïdales du temps de même pulsation.

Afin de simplifier les calculs, on emploie les notations complexes des signaux.

Impédances : une impédance est un dipôle dont la caractéristique vérifie $\underline{u}(t) = \underline{Zi}(t)$ avec \underline{Z} complexe constant en ohm Ω . Les dipôles suivants sont des impédances

- une résistance $\underline{Z}_R = R$
- une bobine $\underline{Z}_L = L\omega j$
- un condensateur $\underline{Z}_C = \frac{1}{C\omega j}$

Démonstration en passant par les signaux réels, ou alors montrer que $a = b \Rightarrow \underline{a} = \underline{b}$, et que dériver un signal complexe revient à multiplier par $j\omega$

On retrouve avec les signaux complexes les lois de Kirchhoff, et on en déduit que les impédances vérifient les mêmes relations que les résistances (association, pont diviseurs...)

Théorème de Millman : si on a n branches contenant chacune une impédance \underline{Z}_i ayant une extrémité "libre" de potentiel \underline{V}_i et une extrémité reliée en étoile au nœud central

de potentiel \underline{V} , alors $\underline{V} = \frac{V_1/Z_1 + \dots + V_n/Z_n}{1/Z_1 + \dots + 1/Z_n}$

EC8 Résonance

Problème : trouver la courbe de l'amplitude en fonction de la pulsation dans le cadre

- d'une excitation sinusoïdale
- d'un système linéaire
- d'une réponse en régime permanent sinusoïdal forcé

On reprend l'exemple du *RLC* série (FIGURE 9), on s'intéresse à l'intensité, avec $\underline{e}(t) = E_0 e^{j\omega t}$

On commence par les valeurs limites, $\omega \rightarrow 0$ et $\omega \rightarrow +\infty$, en remplaçant bobine et condensateur par les dipôles équivalents, on trouve $I_0(\omega = 0) = 0$ et $I_0(\omega \rightarrow +\infty) = 0$

En associant les trois impédances, on a $\underline{i}(t) = \frac{e(t)}{R + L\omega j + \frac{1}{C\omega j}}$ donc $I_0 = \frac{E_0}{\sqrt{R^2 + (L\omega - \frac{1}{C\omega})^2}}$.

Cette fonction est maximale lorsque $(L\omega - \frac{1}{C\omega})^2$ est minimal, donc lorsque $\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}} = \omega_0$. Afin d'obtenir un graphe indépendant de l'amplitude final, mais seulement resser-

ré/élargi autour de la valeur de pulsation critique, on trace $RI_0 = \frac{E_0}{\sqrt{1 + Q^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}\right)^2}}$

Donc $\omega_{res,i} = \omega$, il y a toujours résonance.

Lecture graphique : on a un cloche centrée en ω_0 on peut également lire $\omega_{c,1}$ et $\omega_{c,2}$ les deux valeurs vérifiant $I_0(\omega_{c,1}) = \frac{I_{max}}{\sqrt{2}}$. On a alors $Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} = \frac{\omega_0}{\omega_{c,2} - \omega_{c,1}}$

Tracer la phase : on prend cette fois l'argument, en employant, $\tan(\arg(a + jb)) = \frac{b}{a}$.

On trouve $\varphi_i = -\arctan\left(Q\left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}\right)\right)$. On trouve les limites : $\varphi_i(\omega \rightarrow 0) = \frac{\pi}{2}$, $\varphi_i(\omega \rightarrow \infty) = -\frac{\pi}{2}$ et $\varphi_i(\omega = \omega_0) = 0$.

Tension aux bornes du condensateur : On procède exactement de même, à savoir : trouver les limites, puis le signal complexe, en déduire l'amplitude, et l'éventuel pic de résonance, et la phase en employant module et argument. Dans ce cas, il y a résonance si $Q > \frac{1}{\sqrt{2}}$

	Type intensité (passe-bande)	Type tension (passe-bas)
Spectre d'amplitude	Résonance en ω_0 $Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega}$, et $I(\omega_c) = \frac{I_{max}}{\sqrt{2}}$	Résonance si $Q > \frac{1}{\sqrt{2}}$, $w_{res} \approx w_0$ si $Q \gg 1$ Si $Q \gg 1$, le pic a pour amplitude QE
Spectre de phase	φ vaut 0 en ω_0 $\varphi(\omega_c) = \pm \frac{\pi}{4}$	Même spectre déphasé de $-\frac{\pi}{2}$

TABLE 10 – Lecture graphique de résonance passe-bande/passe-bas

EC9 Filtrage

EC9.1 Entrée sinusoïdale

Principe : en entrée, un signal périodique décomposé en série de Fourier, on étudie le système pour une pulsation particulière ω , puis on peut reconstituer la sortie en re-sommant les signaux sinusoïdaux.

Filtre : laisse passer certaines fréquences et bloque les autres (filtre coloré, antenne...)

On considère un circuit RC ayant en entrée $e(t) = E_0 \cos(\omega t + \varphi_e)$ et en sortie $s(t) = S_0 \cos(\omega t + \varphi_s)$ **Fonction de transfert** : $\underline{H}(\omega j) = \frac{s}{e} = \frac{S_0}{E_0}$

Gain : $G(\omega) = |\underline{H}(\omega j)| = \frac{S_0}{E_0}$

Phase : $\varphi(\omega) = \arg(\underline{H}(\omega j)) = \varphi_s - \varphi_e$

$G > 1$ correspond à un signal amplifié, $G < 1$ à un signal atténué.

Diagramme de Bode : on le trace avec une échelle logarithmique

En gain : on trace $G_{dB}(\omega) = 20 \log(G(\omega))$ en fonction de $\frac{\omega}{\omega_{ref}}$ en échelle log. On s'intéresse au *diagramme asymptotique* (limite $\omega \rightarrow 0$ ou $+\infty$).

En phase : même principe avec φ au lieu de G_{dB}

Pulsation de coupure : $G(\omega_c) = \frac{G_{max}}{\sqrt{2}}$ ou $G_{dB}(\omega_c) = G_{dB \max} - 3 \text{ dB}$

Généralisation : un filtre est un quadripôle (une tension d'entrée et de sortie). Il est linéaire s'il peut se mettre sous la forme d'une équation différentielle linéaire :

$$a_0 s + a_1 \frac{ds}{dt} + \dots + a_n \frac{d^n s}{dt^n} = b_0 e + b_1 \frac{de}{dt} + \dots + b_m \frac{d^m e}{dt^m}$$

Son ordre est alors $\max(m, n)$, et sa fonction de transfert :

$$\underline{H}(\omega j) = \frac{a_0 + j\omega a_1 + \dots + (j\omega)^n a_n}{b_0 + j\omega b_1 + \dots + (j\omega)^m b_m}$$

	Passe-bas	Passe-haut	Passe-bande
Idéal	$G_{\omega \rightarrow 0} = 1$ $G_{\omega \rightarrow +\infty} = 0$	$G_{\omega \rightarrow 0} = 0$ $G_{\omega \rightarrow +\infty} = 1$	$G_{\omega \rightarrow 0} = 0$ $G_{\omega \rightarrow +\infty} = 0$
Ordre 1	$H(\omega) = \frac{A}{1 + j\frac{\omega}{\omega_0}}$	$H(j\omega) = \frac{Aj\frac{\omega}{\omega_0}}{1 + j\frac{\omega}{\omega_0}}$	
Ordre 2	$H(j\omega) = \frac{A}{1 + j\frac{\omega}{Q\omega_0} + (j\frac{\omega}{\omega_0})^2}$	$H(j\omega) = \frac{Aj(\frac{\omega}{\omega_0})^2}{1 + j\frac{\omega}{Q\omega_0} + (j\frac{\omega}{\omega_0})^2}$	$H(j\omega) = \frac{A}{1 + jQ(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega})}$
Limites	$G_{dB \omega \rightarrow 0} = 0$ $G_{dB \omega \rightarrow +\infty} = -20 \log(\omega)$	$G_{dB \omega \rightarrow 0} = 20 \log(\omega)$ $G_{dB \omega \rightarrow +\infty} = 0$	$G_{dB \omega \rightarrow 0} = 20 \log(\omega)$ $G_{dB \omega \rightarrow +\infty} = -20 \log(\omega)$

TABLE 11 – Fonctions de transfert des filtres d'ordre 1 et 2

Le passe-bas/haut d'ordre 2 présente une résonance ($G > 1$) en ω_0 si $Q > \frac{1}{\sqrt{2}}$. Le passe bande permet de déterminer Q soit avec la position relative des asymptotes et de la courbe (courbe au-dessus, $Q > 1$, < 1 sinon) ou en lisant la bande passante ($G_{max} - 3 \text{ dB}$)

EC9.2 Effet d'un filtre

Pour un filtre de fonction de transfert $\underline{H}(j\omega)$, de gain $G(\omega)$ et de phase $\phi(\omega)$:

$$e(t) = \sum_{k=0}^n E_k \cos(\omega_k + \phi_k) \Rightarrow s(t) \sum_{k=0}^n \underbrace{E_k G(\omega_k)}_{\text{amplitude}} \cos(\omega_k + \underbrace{\phi_k + \phi(\omega_k)}_{\text{phase}})$$

Pseudo-intégrateur : idéalement, on aurait $\frac{ds}{dt} = e\omega_0$, donc $\underline{H}(j\omega) = j\frac{\omega_0}{\omega}$, irréalisable, car si $\omega \rightarrow 0$, le gain devient infini. Dans la réalité, c'est :

1. un passe-bas d'ordre 1 de pulsation de coupure ω_c
2. une entrée alternative (sans valeur moyenne) de période T avec $\frac{2\pi}{T} \gg \omega_c$

Moyenneur : trouve la valeur moyenne (harmonique 0) d'un signal

1. un passe-bas d'ordre 1 ou 2 (avec $Q < \frac{1}{\sqrt{2}}$) de pulsation de coupure ω_c
2. une entrée avec valeur moyenne de période T avec $\frac{2\pi}{T} \gg \omega_c$

Pseudo-dérivateur : idéalement, on aurait $s\omega_0 = \frac{de}{dt}$, donc $\underline{H}(j\omega) = j\frac{\omega}{\omega_0}$, irréalisable, car si $\omega \rightarrow +\infty$, le gain devient infini. Dans la réalité, c'est :

1. un passe-haut d'ordre 1 de pulsation de coupure ω_c
2. une entrée alternative (sans valeur moyenne) tel que la période T de toutes les harmoniques significative vérifie $\frac{2\pi}{T} \gg \omega_c$

AM Architecture de la matière

AM1 Classification périodique

Structure de l'atome : un nuage électronique et un noyau composé de nucléons (protons ou neutrons). On a $r_{\text{atome}} = 10^{-10}m$, $r_{\text{noyau}} = 10^{-15}m$, $m_{\text{électron}} = 9,1 \cdot 10^{-31}kg$, $m_{\text{nucléon}} = 1,67 \cdot 10^{-27}kg$. On note Z le numéro atomique (nombre de protons) et A le nombre de masse (de nucléon)

Mole : nombre d'entités équivalent au nombre d'atomes de 12g de ^{12}C .

Unité de masse atomique : masse moyenne d'un nucléon.

Isotope : deux atomes ayant le même Z , propriétés chimiques similaires, mais nucléaires différentes.

Nucléide : deux atomes ayant le même Z et même A

Tableau périodique : on range les éléments par numéro atomique croissant et on revient à la ligne pour que des éléments aux propriétés similaires soient dans les mêmes colonnes. On distingua quatre blocs dans le tableau :

Bloc s : colonnes 1-2 + *He*, métaux mous très réducteurs (sauf *H* et *He*)

Bloc d : colonnes 3 -12 métaux de transition, solides assez homogènes (*Fe*), ils ne respectent pas la règle de l'octet et peuvent former plusieurs ions

Bloc p : colonne 13-18 sauf l'hélium, très hétérogène (gaz nobles, semi-conducteurs *Si*, oxydants, métaux *Al*)

Bloc f : terres rares, lanthanide et actinides, très homogène chimiquement.

On distingue notamment les familles :

Alcalins : colonne 1 sauf *H*, (*Li*, *Na*, *K*, *Fr*) très réducteurs, métaux mous, température de fusion faible (ion +)

Alcalino-terreux : colonne 2 (*Mg*, *Ca*, *Be*), réducteurs, métaux mous, basse température de fusion (ion 2+)

Halogènes : colonne 17 (*F*, *Cl*, *Br*, *I*), très oxydants sous forme de dihalogènes, inerte en ions halogénures (ion -), *F₂* et *Cl₂* sont gazeux et 25° et 1 bar, *Br₂* liquide et *I₂* solide

Gaz nobles : colonne 18 (*He*, *Ne*, *Ar*), inertes chimiquement, très faible température de fusion (4K pour *He*)

Électronégativité : grandeur traduisant la tendance d'un atome à attirer les électrons. Si $\chi(A) > \chi(B)$, les électrons de la liaison covalente seront décalés vers *A*. L'électronégativité croît avec la colonne (sauf gaz nobles) et décroît avec la période.

AM2 Configuration électronique

AM2.1 Quantification des niveaux d'énergie et lois

Niveau d'énergie : ils sont observables par spectroscopie, en dispersant la lumière émise par un élément dans un tube à décharges, ils correspondent aux différentes raies.

Atome d'hydrogène : les niveaux d'énergies sont données par $E_n = \frac{E_1}{n^2}$ avec $n \in \mathbb{N}^*$ et $E_1 = -13,6 \text{ eV}$. Les nombres quantique caractérisant les électrons de l'atome d'hydrogène sont :

n : nombre quantique principal, $n \in \mathbb{N}^*$

ℓ : nombre quantique secondaire, $\|\vec{L}\| = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$ avec \vec{L} le moment cinétique de l'électron. $\ell \in \llbracket 0, n-1 \rrbracket$

n_ℓ : nombre quantique magnétique. $\vec{L} \cdot \vec{z} = \hbar n_\ell$. $n_\ell \in \llbracket -\ell, \ell \rrbracket$

n_s : le spin. $n_s \in \left\{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\}$

Principe d'exclusion de Pauli : deux électrons dans un atome ou ion monoatomique ne peuvent pas être décrit par le même quadruplet (n, ℓ, n_ℓ, s_s) . C'est une loi fondamentale

Règle de Klechkowski : les énergies des sous-couches augmentent avec $n + \ell$, et, en cas d'égalité, avec n .

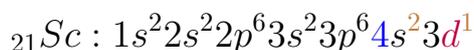
Dans l'état fondamental, les états sont remplis par énergie croissante. On remplit ainsi la sous-couche $1s$: $(n = 1, \ell = 0)$, puis $2s$: $(n = 2, \ell = 0)$, $2p$: $(n = 2, \ell = 1)$ et ainsi de suite. Chaque sous-couche accueille $2(2\ell + 1)$ électrons. On obtient ainsi la structure électronique d'un atome (exemple O , $z = 8$, $1s^2 2s^2 2p^4$)

Règle de Hund : la règle de Klechkowski permet de placer les électrons dans les sous-couches. Pour se placer dans les orbitales, les électrons se répartissent pour maximiser le spin global.

AM2.2 Lien avec la classification périodique

Électrons de valence : ce sont les électrons qui sont soit dans la dernière couche électronique, soit dans une sous-couche incomplète. Ce sont eux qui déterminent les propriétés chimiques de l'atome.

Structure électronique et classification : à partir de la structure :



on peut lire le **bloc** de l'élément, sa **période**, son **nombre d'électrons de valence** et son groupe ou famille (en comparant à la structure du gaz noble).

La structure des alcalins se termine par ns^1 , celle des alcalino-terreux par ns^2 , des halogènes par $ns^2 \dots np^5$ et celle des gaz nobles par $ns^2 \dots np^6$

Structure électronique et ion : les ions veulent se rapprocher du gaz noble le plus proche : pour les anions on gagne des électrons sans soucis, pour les cations on enlève d'abord ceux sur la couche extérieure, puis dans l'ordre inverse de remplissage des couches.

AM3 Structure électronique des molécules

AM3.1 Représentation de Lewis

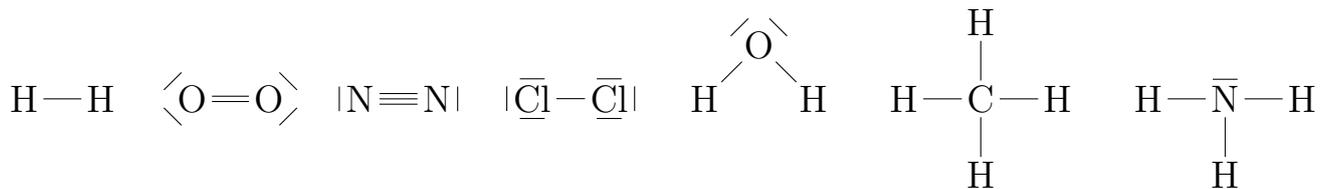
Cas d'un atome : on ne représente que les électrons de valence. Un tiret — représente une orbitale pleine, \cdot une orbitale à moitié pleine, et rien ou \square une orbitale vide. Exemples : \dot{H} \overline{He} $\cdot\dot{C}\cdot$ $\cdot\overline{N}\cdot$ $\cdot\overline{O}\cdot$ $|\overline{Ne}|$

Radicaux : espèce ayant des électrons célibataires, très réactifs, on peut leur appliquer l'ARQS

Liaison covalente : mise en commun de deux électrons entre deux atomes

Règle du duet et de l'octet : un atome de la deuxième ou troisième période est d'autant plus stable qu'il est entouré de 4 doublets (sauf H)

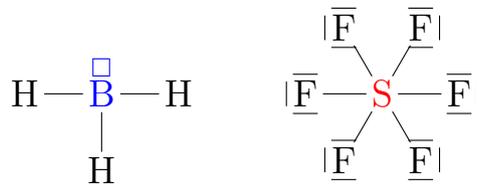
Cas d'une molécule : placer les atomes, puis les liaisons simples, compter les électrons de valence (attention aux ions) et compléter avec des doublets liants ou non.



Charge formelle : Si un atome se retrouve avec plus ou moins d'électrons qu'il n'en a normalement, il porte une charge formelle, exemple $O_3 : \langle \text{O}=\bar{\text{O}}^{\oplus}-\bar{\text{O}}^{\ominus} \rangle$.

La somme des charges partielles est la charge totale de l'édifice

Hypovalence et hypervalence : l'**hypovalence** est le cas où un élément n'a pas assez d'électrons pour respecter la règle de l'octet, l'**hypervalence** celui où un élément de la 3^{ème} ou 4^{ème} période en a trop.



Mésomérie : une molécule qui possède plusieurs configurations de Lewis est en fait une combinaison des deux, ainsi sur l'ozone $\langle \text{O}=\bar{\text{O}}^{\oplus}-\bar{\text{O}}^{\ominus} \rangle$ et $|\bar{\text{O}}^{\ominus}-\bar{\text{O}}^{\oplus}=\text{O} \rangle$ on mesure deux liaisons de même longueur.

AM3.2 Caractéristique d'une liaison

Longueur : elle diminue avec la multiplicité, et augmente avec le rayon des atomes qu'elle relie.

Énergie : à fournir pour la rompre $\text{A}-\text{B} \longrightarrow \text{A}\cdot + \text{B}\cdot$. Elle augmente avec la multiplicité et diminue avec le rayon. Elle s'exprime en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Polarité : Si $\chi(A) > \chi(B)$, Les électrons de la liaison $\text{A}-\text{B}$ sont décalés vers A . On a $\text{A}^{+\delta}-\text{B}^{-\delta}$.

On définit alors le **moment dipolaire** $\vec{p} = \delta \vec{d}$ avec δ l'excès de charge en coulomb, et \vec{d} la distance entre les atomes $-\delta$ et $+\delta$. \vec{p} s'exprime en Debye, $1 D =$

$$3,3 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

AM3.3 VSEPR

But : expliquer la géométrie des molécules, en se basant sur le principe de la répulsion électromagnétique entre les doublets, liant ou non, d'électrons.

Formule de Gillespié : on compte le nombre n de liaison (une double compte comme un simple) et p de doublet non-liant. $n + p$ détermine la géométrie de la molécule. On dit que la molécule est AX_nE_p

Linéaire	Coudée	Triangulaire-plan	Tétraédrique
Pyramide à base triangulaire	octaédrique	Bi-pyramide à base triangulaire	

TABLE 12 – Géométrie 3D des molécules (VSEPR)

AM4 Liaisons faibles

AM4.1 Interaction de Van der Waals

Liaison ni covalente ni ionique, électromagnétique entre deux molécules (possible car la force électromagnétique décroît en $\frac{1}{d^2}$)

Trois interactions : selon le type de dipôle :

- de Keesum, entre deux dipôles permanents, augmente avec le moment dipolaire
- de Debye, entre un dipôle permanent et un induit (apolaire dont le nuage électronique est déformé par la présence du dipôle permanent). Augment avec le moment dipolaire et la polarisabilité (plus grande sur les gros atomes)
- de London, entre un dipôle instantané et un dipôle induit, augmente avec la polarisabilité

Ces interactions se manifestent au niveau macroscopique, avec la température d'ébullition (interactions plus fortes, $\Rightarrow T_{eb}$ plus forte)

AM4.2 Liaisons hydrogène

Liaison entre d'un côté un atome d'hydrogène lié à un petit atome électronégatif (N , O , F , Cl) et un doublet non-liant. Modifie sensiblement la température d'ébullition (exemple de l'eau)

Les liaisons covalentes sont d'environ 100 kJ.mol^{-1} , les hydrogène de 10 et les Van der Waals de 1.

AM4.3 Miscibilité et solubilité

Pour savoir si deux éléments sont miscibles, on étudie la nature des liaisons $A - A$, $B - B$, et $A - B$. SI $A - A$ et $B - B$ sont différentes, alors A et B sont non miscible. Par exemple, H_2O et C_6H_{10} ne sont pas miscible (l'eau est polaire, protique et peu polarisable, contrairement à l'hexane. En revanche, H_2O et CH_3OH sont très miscibles.

Mis à part sur les petites molécules très polaire/peu polarisable, les liaisons London l'emportent sur les liaisons Debye et Keesum.

Mise en solution des solides ioniques : plus un solvant est polaire, plus celui-ci peut dissoudre un solide ionique (liaisons entre les ions et le solvant facile)

Permittivité : la loi de coulomb s'écrit : $F_{1 \rightarrow 2} = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \times \frac{\overrightarrow{p_1 p_2}}{(p_1 p_2)^3}$

ϵ_r est la permittivité relative du solvant, s'il est grand, l'interaction entre deux ions diminue, la dissolution est ainsi facilitée.

M Mécanique

M1 Cinématique du point

M1.1 Calcul et définitions

Vecteurs : $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ est une base si $\forall \vec{v}, \exists!(v_x, v_y, v_z), \vec{v} = v_x \vec{i} + v_y \vec{j} + v_z \vec{k}$
 Dérivation : $\left. \frac{d\vec{v}}{dt} \right|_{\mathcal{R}} = \dot{v}_x \vec{i} + \dot{v}_y \vec{j} + \dot{v}_z \vec{k} + v_x \left. \frac{d\vec{i}}{dt} \right|_{\mathcal{R}} + v_y \left. \frac{d\vec{j}}{dt} \right|_{\mathcal{R}} + v_z \left. \frac{d\vec{k}}{dt} \right|_{\mathcal{R}}$. On se limite aux bases orthonormées directes.

Description du mouvement : en cinématique, on cherche à décrire le mouvement et non ses causes. On le décrit à l'aide des grandeurs :

- Temps, mesurer avec une horloge (phénomène périodique régulier, mécanique, à quartz, horloge atomique...). Définition actuelle : n périodes entre deux niveaux hyperfins de ^{133}Cs
- Longueur, distance parcouru par la lumière en $\frac{1}{3,00 \cdot 10^8}$ s

Un **référentiel** est donc une horloge et un solide considéré comme fixe. En mécanique classique, le temps ne dépend pas du référentiel, mais le vecteur vitesse, le vecteur accélération et la trajectoire oui.

Définitions : soit M un point, et O_{xyz} un référentiel, on définit :

- **Trajectoire :** (du point) ensemble des positions du point au cours du temps.
- **Vecteur position :** dans le référentiel d'origine O , \overrightarrow{OM}
- **Vecteur vitesse :** $\overrightarrow{v_{M/O_{xyz}}} = \left. \frac{d\overrightarrow{OM}}{dt} \right]_{O_{xyz}}$
- **Vecteur accélération :** $\overrightarrow{a_{M/O_{xyz}}} = \left. \frac{d^2\overrightarrow{OM}}{dt^2} \right]_{O_{xyz}} = \left. \frac{d\overrightarrow{v_{M/O_{xyz}}}}{dt} \right]_{O_{xyz}}$

Le vecteur vitesse est tangent à la trajectoire, le vecteur accélération à deux composantes : la normale, due au changement d'orientation, orienté vers la concavité de la trajectoire, et la tangente, dû au changement de norme.

Système	Cartésien	Cylindrique	Sphérique
Base	$(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$	$\begin{cases} \vec{u}_r = \frac{\overrightarrow{OH}}{OH} \\ \vec{u}_\theta \text{ complète la base} \\ \vec{u}_z = \vec{u}_z \end{cases}$	$\begin{cases} \vec{u}_\rho = \frac{\overrightarrow{OM}}{OM} \\ \vec{u}_\theta \text{ tangent au méridien} \\ \vec{u}_\varphi \text{ tangent au parallèle} \end{cases}$
Coordonnées	(x, y, z)	$\begin{cases} r = d(M, O\vec{z}) \\ \theta = (\vec{u}_x, \overrightarrow{OH}) \\ z = z \end{cases}$	$\begin{cases} \rho = OM \\ \theta = (\vec{u}_z, \vec{u}_\rho) \text{ la colatitude} \\ \varphi = (\vec{u}_x, \overrightarrow{OH}) \text{ la longitude} \end{cases}$
Position \overrightarrow{OM}	$x\vec{u}_x + y\vec{u}_y + z\vec{u}_z$	$r\vec{u}_r + z\vec{u}_z$	$\rho\vec{u}_\rho$
Vitesse	$\dot{x}\vec{u}_x + \dot{y}\vec{u}_y + \dot{z}\vec{u}_z$	$\dot{r}\vec{u}_r + r\dot{\theta}\vec{u}_\theta + \dot{z}\vec{u}_z$	$\dot{\rho}\vec{u}_\rho + \rho\dot{\theta}\vec{u}_\theta + \rho\sin(\theta)\dot{\varphi}\vec{u}_\varphi$
Accélération	$\ddot{x}\vec{u}_x + \ddot{y}\vec{u}_y + \ddot{z}\vec{u}_z$	$(\ddot{r} - r(\dot{\theta})^2)\vec{u}_r + (2\dot{r}\dot{\theta} + r\ddot{\theta})\vec{u}_\theta + \ddot{z}\vec{u}_z$	

TABLE 13 – Systèmes de coordonnées usuels

Avec H le projeté de M sur (\vec{u}_x, \vec{u}_y) . Pour trouver les vitesses, se ramener aux coordonnées cartésiennes et montrer que $\left. \frac{d\vec{u}_r}{dt} \right]_{O_{xyz}} = \dot{\theta}\vec{u}_\theta$ et $\left. \frac{d\vec{u}_\theta}{dt} \right]_{O_{xyz}} = -r\dot{\theta}\vec{u}_r$, ou utiliser les déplacements élémentaires... On peut également utiliser une base polaire si le mouvement est dans un plan.

Pièges : ne pas confondre ρ et r ou $a_x = \ddot{x}$ et $a_r = \ddot{r} - r(\dot{\theta})^2$, ou $\|\vec{v}\| \neq \frac{dOM}{dt}$

M1.2 Exemples de mouvements

Vocabulaire : on dit qu'un mouvement est :

- uniforme si $\|\vec{v}\| = \text{cste}$
- rectiligne si la trajectoire est une portion de droite
- circulaire si la trajectoire est un arc de cercle

Exemples : Pour chaque mouvement, bien choisir le système de coordonnée et la base :

- Mouvement à vecteur accélération constant, coordonnées cartésiennes, on prend \vec{u}_z dans le même sens que \vec{a} , et \vec{u}_y tel que $v_y(0) = 0$. On choisit l'origine telle que $\overrightarrow{OM}(0) = \vec{0}$.
- circulaire : coordonnées polaires d'origine le centre de la trajectoire

On a $\|\vec{a}_t\| = \left| \frac{d\|\vec{v}\|}{dt} \right|$ et $\|\vec{a}_r\| = \frac{\|\vec{v}\|^2}{r_{\text{courbure}}}$

Limites de la mécanique classique : c'est une très bonne approximation tant qu'on n'entre pas dans :

- la relativité restreinte, donc tant que $\mathbf{v} \ll \mathbf{c}$
- les effets quantiques, tant qu'on respecte l'inégalité d'Heisenberg : $\Delta \mathbf{x} \Delta \mathbf{p}_x \geq \frac{\hbar}{2}$
- la relativité générale, donc tant qu'on n'est pas à proximité d'un corps très massif

M2 Dynamique du point matériel dans un référentiel galiléen

M2.1 Quantité de mouvement et forces

Point matériel : c'est soit un objet dont la longueur est négligeable devant les longueurs du problème et dont la rotation est négligeable, ou le centre d'inertie d'un solide.

Quantité de mouvement : dans un référentiel \mathcal{R} , la quantité de mouvement du point matériel M s'écrit : $\overrightarrow{\mathbf{p}}_{M/\mathcal{R}} = m \overrightarrow{\mathbf{v}}_{M/\mathcal{R}}$. Correspond "combien de mouvement ?" (chocs)

Interactions Fondamentales : il y en a quatre

- **la gravitation**, force attractive entre deux corps de masse m_1 et m_2 situé en p_1 et p_2 :

$$\overrightarrow{\mathbf{F}}_{1 \rightarrow 2} = -G m_1 m_2 \frac{\overrightarrow{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2}}{(\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2)^3}$$

Avec $G = 6.67 \cdot 10^{-11} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-2}$

- **l'électromagnétisme** : on se limite à la loi de Coulomb : pour deux corps de charge q_1 et q_2 , on a :

$$\overrightarrow{\mathbf{F}}_{1 \rightarrow 2} = + \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0} \frac{\overrightarrow{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2}}{(\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2)^3}$$

- **l'interaction forte** : garantit la cohésion du noyau atomique, courte portée
- **l'interaction faible** : responsable de la radioactivité β

Forces : elles modifient le mouvement d'un objet, le déforme, et traduisent une interaction entre deux corps. On connaît :

- la tension du fil, colinéaire au fil, orientée vers le fil
- la réaction d'un support, une réaction normale $\overrightarrow{\mathbf{N}}$ est tangentielle $\overrightarrow{\mathbf{T}}$. Sans frottements $\overrightarrow{\mathbf{T}} = \overrightarrow{\mathbf{0}}$. $\overrightarrow{\mathbf{N}} \perp \mathcal{R}$ orienté vers le système si l'interaction est unilatérale.
- la force de rappel d'un ressort $\overrightarrow{\mathbf{T}} = -k(\ell - \ell_0) \overrightarrow{\mathbf{u}}_x$ (cf figure 1)
- le poids $m \overrightarrow{\mathbf{g}}$, avec $g \approx 9,8 \text{ ; } m \cdot \text{s}^{-2}$
- la poussée d'Archimède pour un corps totalement immergé dans un ou plusieurs fluides $\overrightarrow{\mathbf{\Pi}} = -\rho_{\text{fluide}} V_{\text{corps}} \overrightarrow{\mathbf{g}}$. On a $\rho_{\text{eau}} \approx 10^3 \rho_{\text{air}}$

M2.2 Les lois de Newton

PRINCIPE D'INERTIE : il existe des référentiels, dits galiléens, dans lesquels un *système isolé* (soumis à aucune force) a un mouvement rectiligne uniforme.

Référentiels usuels : on connaît les référentiels

- terrestre, lié au sol, peut être considérée galiléen si $T_{exp} \ll 24h$
- géocentrique, centre de la Terre et 3 étoiles, valable si $T_{exp} \ll 1$ an
- héliocentrique ou de Kepler, centre du soleil et 3 étoiles.

PRINCIPE FONDAMENTAL DE LA DYNAMIQUE pour un point matériel M de masse m dans un référentiel \mathcal{R} soumis aux forces $\{\vec{f}_i\}$, on a :

$$m \cdot \overrightarrow{a_{M/\mathcal{R}}} = \sum \vec{f}_i$$

Cas d'un système à l'équilibre : un système est pseudo-isolé si la résultante des forces qui s'applique est nulle. Il est alors en mouvement rectiligne uniforme.

PRINCIPE DES ACTIONS RÉCIPROQUES : soit A et B deux systèmes en interaction. On a $\overrightarrow{F_{A \rightarrow B}}$ colinéaire à \overrightarrow{AB} et $\overrightarrow{F_{A \rightarrow B}} = -\overrightarrow{F_{B \rightarrow A}}$

M3 Dynamique d'un système de points matériels dans un référentiel galiléen

Système de points : ensembles de points M_i de masse m_i . Sa masse globale est $\sum_i m_i$. On définit son barycentre, ou centre d'inertie par, pour tout point O ,

$$\overrightarrow{OG} = \frac{\sum_i m_i \overrightarrow{OM}_i}{\sum_i m_i}$$

On définit alors la quantité de mouvement $\overrightarrow{p_{S/\mathcal{R}}} = \sum_i m_i \overrightarrow{v_{i S/\mathcal{R}}} = (\sum_i m_i) \overrightarrow{v_{G/\mathcal{R}}}$

Forces : On distingue forces internes aux système et forces externes.

Principe d'inertie : il existe des référentiels dans lesquels le mouvement d'un système isolé (soumis à aucune force *extérieure*) à un mouvement rectiligne uniforme.

Théorème de la quantité de mouvement : on démontre que $\sum \vec{f}_{\text{ext}} = m \cdot \overrightarrow{a_{G/\mathcal{R}}}$

M4 Approche énergétique

M4.1 Travail, puissance et théorème de l'énergie cinétique

Travail élémentaire et puissance : soit \vec{F} une force, on définit son travail élémentaire par $\delta W(\vec{F}) = \vec{F} \cdot d\vec{\ell} = \vec{F} \cdot d\overrightarrow{OP}$. Le travail est moteur si $W > 0$, résistant sinon.

La puissance est définie par $P = \vec{F} \cdot \vec{v}_M$

Travail entre deux points : pour \mathcal{C} la trajectoire de M et $(A, B) \in \mathcal{C}$, on définit le travail de \vec{F} entre A et B par :

$$W_A^B(\vec{F}) = \int_{\mathcal{C}} \delta W = \int_{\mathcal{C}} \vec{F} \cdot d\vec{OP} = \int_{t_A}^{t_B} P dt = \int_{t_A}^{t_B} \vec{F} \cdot \vec{v}_M dt$$

Énergie cinétique : pour un point M dans un référentiel \mathcal{R} on définit l'énergie cinétique par : $\varepsilon_c = \frac{1}{2} m v_{m/\mathcal{R}}^2$

THÉORÈME DE L'ÉNERGIE CINÉTIQUE : pour M un point matériel de masse m soumis aux forces $\{\vec{f}_i\}$ dans un référentiel galiléen \mathcal{R} ,

$$\varepsilon_{c M=B} - \varepsilon_{c M=A} = \sum_i W_A^B(\vec{f}_i)$$

Démonstration : intégrer le PFD en multipliant par v

Théorème de la puissance cinétique : de même on a $\frac{d\varepsilon_c}{dt} = \sum_i P(\vec{f}_i)$

M4.2 Énergie potentielle et théorème de l'énergie mécanique

Énergie potentielle : soit \vec{F} une force, si $W_A^B(\vec{f})$ ne dépend pas du mouvement entre A et B , mais seulement d'une fonction de la position de A et B , \vec{F} dérive d'une énergie. Donc s'il existe ε_p :

$$W_A^B(\vec{F}) = -(\varepsilon_p(B) - \varepsilon_p(A)) \quad \text{ou} \quad \vec{F} = \text{grad } \varepsilon_p = \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial x} \vec{u}_x + \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial y} \vec{u}_y + \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial z} \vec{u}_z$$

On connaît les expressions des énergies potentielles suivantes :

- de pesanteur $mgz + cste$ (démonstration immédiate en intégrant)
- élastique $\frac{k}{2}(\mathbf{x}_M - \mathbf{x}_A - \ell_0)^2 + cste$ si A fixe
- gravitationnelle $-\frac{GMm}{r} + cste$ (coordonnées sphériques)
- électrique $\frac{Qq}{4\pi\epsilon_0 r} + cste$
- d'une force constante : $-\vec{F} \cdot \vec{OM} + cste$

Pour se souvenir des signes, mouvement naturels $\Rightarrow \varepsilon_p$ décroissante.

Énergie mécanique : pour un point M dans un référentiel \mathcal{R} , c'est la somme de l'énergie cinétique et de toutes les énergies potentielles. $\varepsilon_M = \varepsilon_c + \sum_i \varepsilon_{p_i}$

THÉORÈME DE L'ÉNERGIE MÉCANIQUE : pour M un point matériel de masse m dans un référentiel galiléen \mathcal{R} , on a

$$\varepsilon_{m M=B} - \varepsilon_{m M=A} = W_{NC}$$

avec W_{NC} le travail des forces *non-conservatives*

M5 Systèmes conservatifs à un degré de liberté

Un système est à un degré de liberté si sa position est entièrement déterminée par un réel. Il est conservatif s'il n'est soumis qu'à des forces qui dérivent d'une énergie potentielle ou ne travaillant pas.

Conservations de l'énergie mécanique : soit \mathcal{R} un référentiel galiléen et M un système conservatif, on a $\varepsilon_m M=A = \varepsilon_m M=B$ pour tout points A et B donc $\frac{d\varepsilon_m}{dt} = 0$

Description qualitative du mouvement : tracer ε_p en fonction du paramètre. Tout point en-dessous de ε_m est potentiellement atteignable. On peut déterminer selon les positions si le mouvement est borné (on parle alors d'état lié) ou non (état de diffusion).

Points d'équilibre et de stabilité : pour un système conservatif à un degré de liberté ℓ , les positions d'équilibre sont les solutions de $\frac{d\varepsilon_p}{d\ell}(\ell = \ell_{eq}) = 0$. Ces positions sont stables si lorsque le système s'écarte du point d'équilibre, la résultante des forces tente de l'y ramener, donc si $\frac{d^2\varepsilon_p}{d\ell^2}(\ell = \ell_{eq}) > 0$

Petites oscillations autour d'une position d'équilibre stable : faire un développement limité de ε_p à l'ordre 2 ou de sa dérivée à l'ordre 1 pour se ramener à l'équation d'un oscillateur harmonique. on a notamment, si $x = x_{eq} + \varepsilon$, $\varepsilon_p(x) = \varepsilon_p(x_{eq}) + \frac{d\varepsilon_p}{dx}(x_{eq}) \times (x - x_{eq}) + \frac{1}{2} \frac{d^2\varepsilon_p}{dx^2}(x_{eq}) \times (x - x_{eq})^2$ donc $\omega = \sqrt{\frac{1}{m} \times \frac{d^2\varepsilon_p}{dx^2}(x_{eq})}$ est la pulsation...

Barrière de potentiel : maximum entre deux positions d'équilibre, franchissable si $v > \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta\varepsilon_p}{m}}$, lien avec la loi d'Arrhénius (TM3.2 page 19)

Portraits de phase : on représente l'énergie potentielle en traçant \dot{x} en fonction de x . Une position d'équilibre stable x_0 correspond aux centres de cercle concentriques (oscillateurs harmoniques) autour de $(x_0, 0)$, une position instable à une trajectoire de phase qui tend vers $(x_1, 0)$ en $+\infty$ (ou intersection apparente de trajectoire...)

M6 Particule chargée dans un champ électrostatique ou magnétostatique

Champ électrostatique : \vec{E} engendré par une charge fixe Q . Si l'on place une charge test q dans le champ, on a : $\vec{F}_{Q \rightarrow q} = q\vec{E}$, donc $\vec{E}_{M,t} = q \frac{Q}{4\pi\epsilon_0(QM)^3} \vec{QM}$

FORCE DE LORENTZ : une particule de charge q et de vitesse \vec{v} dans un champ électrostatique \vec{E} et un champ magnétostatique \vec{B} est soumise à la force

$$\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{v} \wedge \vec{B}$$

Ordre de grandeur : on peut négliger le poids dès que la particule (un proton) se trouve dans un champ \vec{E} de plus de $10 V.m^{-1}$ et dans le champ magnétique terrestre ($10^{-4} - 10^{-5} T$) une vitesse de plus de $1 cm.s^{-1}$, donc toujours.

Puissance : on a $P = \vec{F} \cdot \vec{v}$, donc $P = q\vec{E} \cdot \vec{v}$, la partie magnétique de la force de Lorentz ne travaille pas.

M6.1 Particule dans un champ magnétostatique uniforme et statique

PFD : le poids étant négligeable, la particule n'est soumise qu'à la force $\vec{F} = \vec{v} \wedge \vec{B}$ on place le champ magnétique selon l'axe z , ($\vec{B} = B_0 \vec{u}_x$) et on a le système suivant :

$$\begin{cases} \ddot{x} = \Omega_c \dot{y} \\ \ddot{y} = -\Omega_c \dot{x} \\ \ddot{z} = 0 \end{cases} \text{ avec } \Omega_c = \frac{qB_0}{m} \text{ on a donc } v_{\parallel} = \dot{z} = \text{cste} \text{ et } v_{\perp} = \sqrt{(\dot{x})^2 + (\dot{y})^2} = \text{cste}$$

Méthode complexe : on pose $u = x + iy$, donc en combinant (1) + i (2), on obtient $\ddot{u} + i\Omega_c \dot{u} = 0$, donc $\dot{u} = Ae^{-i\Omega_c t}$ et $\mathbf{u} = \frac{iA}{\Omega_c} e^{-i\Omega_c t} + \mathbf{A}'$

Méthode oscillateur : on se ramène à l'équation d'un oscillateur harmonique en intégrant (2) et la réinjectant dans (1), utile si les conditions initiales sont simples ($M(t=0) = O$ et $\vec{v}_{t=0} = v_0 \vec{u}_y$)

Méthode admise : si l'on sait que la trajectoire est un cercle, on se place en coordonnées polaires et on exploite le principe fondamental

Résultat : le mouvement est hélicoïdal uniforme. Dans le plan Oxy la trajectoire est un cercle de rayon $R = \frac{mv_0}{B_0|q|}$ passant par $M(t=0)$ de concavité $\vec{B} \wedge \vec{v}(t=0)$. La vitesse angulaire est $\Omega_c = \frac{B_0 q}{m}$

M6.2 Particule dans un champ électrostatique uniforme et statique

Mouvement : le champ est créé par un condensateur plan, deux armatures planes et orienté vers celle chargée négativement. La trajectoire est une parabole orientée selon le champ \vec{E} si $q > 0$ et dans l'autre sens sinon.

Étude énergétique : pour une particule de charge q dans un champ électrique correspondant au potentiel V , $\epsilon_p = qV$ (c'est ainsi qu'on définit l'électron-volt, $1eV = 1E \times 1V$) On le montre dans deux cas :

— champ créé par une unique charge Q , en sphérique, on a $\vec{F}_{Q \rightarrow q} = \frac{qQ}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u}_r$, or

$$W_A^B = \int_{t_A}^{t_B} \vec{F}_{Q \rightarrow q} \cdot \vec{v}_M dt = - \left[q \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} \right]_A^B \text{ donc } \epsilon_p = qV = q \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r}$$

— champ uniforme, on a $\varepsilon_p = -\vec{F} \cdot \vec{OM} = -q\vec{E}_0 \cdot \vec{OM}$ donc $V = -\vec{E}_0 \cdot \vec{OM}$

Applications : sert dans les accélérateurs de particules, les microscopes électroniques et les tubes cathodiques. Tout champ magnétique est issu par un courant, qu'il soit macroscopique pour une bobine ou microscopique pour une matière aimantée.

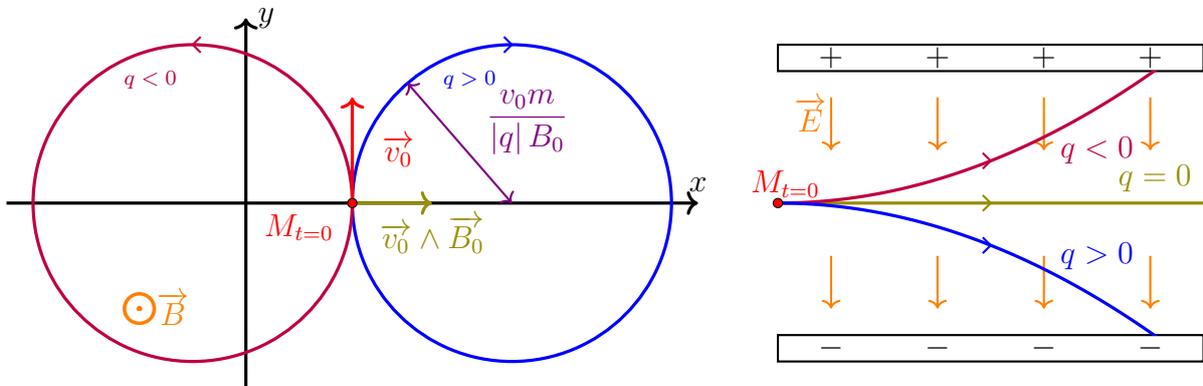


FIGURE 11 – Mouvement d’une particule chargée dans un champ magnétostatique et électrostatique

M7 Théorèmes du moment cinétique

Moment d’une force : soit \vec{F} une force s’appliquant en P , A un point et (A, \vec{u}) un axe, on définit les moments de \vec{F} par rapport :

- au point A par $\vec{\mathcal{M}}_A(\vec{F}) = \vec{AP} \wedge \vec{F}$ (vectoriel, 3 infos, axe et rotation)
- à l’axe orienté (A, \vec{u}) par $\mathcal{M}_{A, \vec{u}}(\vec{F}) = (\vec{AP} \wedge \vec{F}) \cdot \vec{u}$ (scalaire, seule information de sens (signe) et d’intensité)

Correspond à la vision intuitive de vouloir faire tourner, dans le cas de l’axe orienté, le moment ne dépend pas du point A , et peut être réécrit sous la forme $\mathcal{M}_{A, \vec{u}}(\vec{F}) = \pm AH \cdot \|\vec{F}\|$ avec AH le bras de levier (H projeté de A sur \vec{F})

Moment cinétique : pour un point matériel M de masse m dans un référentiel \mathcal{R} , on définit le moment cinétique par rapport

- au point A par $\vec{\mathcal{L}}_A(M) = m\vec{AM} \wedge \vec{v}_{M/\mathcal{R}}$
- à l’axe orienté (A, \vec{u}) par $\mathcal{L}_{A, \vec{u}}(M) = m(\vec{AM} \wedge \vec{v}_{M/\mathcal{R}}) \cdot \vec{u}$

THÉORÈMES DE MOMENT : si M est un point matériel de masse m , \mathcal{R} un référentiel galiléen et si A ou \vec{u} est fixe, alors

$$\frac{d}{dt}(\vec{\mathcal{L}}_A(M/\mathcal{R}))_{\mathcal{R}} = \sum_i \vec{\mathcal{M}}_A(\vec{F}_i) \quad \frac{d}{dt}(\mathcal{L}_{A, \vec{u}}(M/\mathcal{R})) = \sum_i \mathcal{M}_{A, \vec{u}}(\vec{F}_i)$$

Démonstration en revenant au PFD et en exploitant A fixe pour la dérivée...

M8 Forces centrales conservatives

Définition : une force \vec{f} appliqué en M est centrale dans un référentiel s'il existe A fixe tel que \vec{f} soit colinéaire à \vec{AM}

Conservation du moment : si M est un point matériel dans un référentiel \mathcal{R} soumis uniquement à une force centrale \vec{f} , alors $\vec{\mathcal{L}}_A(\mathbf{M}/\mathcal{R}) = \vec{cste}$ (dérivée nulle). Dans ce cas, le mouvement est dans le plan $(A, \vec{AM}_0, \vec{v}_0)$ et même rectiligne si $\vec{\mathcal{L}} = 0$.

Loi des aires : $\mathcal{L}_{A, \vec{u}_z} = cste$ donc on a $mr^2\dot{\theta} = cste$. $\mathbf{C} = \mathbf{r}^2\dot{\theta}$ est la constante des aires. (le passage du sphérique pour la force au polaire se fait, car on est dans le plan équatorial). On a $\frac{d\mathcal{A}}{dt} = \frac{C}{2}$

Conservation de l'énergie mécanique : si $\vec{f} = f_r(r)\vec{u}_r$, alors $\delta W = \vec{f} \cdot d\vec{\ell} = f_r\vec{u}_r \cdot (dr\vec{u}_r + \dots) = f_r dr$ donc $-f_r = \frac{d\varepsilon_p}{dr}$. La force dérive d'une énergie potentielle. On peut remanier $\varepsilon_m = \frac{1}{2}mv^2 + \varepsilon_p(r)$ en $\varepsilon_m = \frac{1}{2}m(\dot{r})^2 + \frac{1}{2}m\frac{C^2}{r^2} + \varepsilon_p(r)$ C'est l'énergie potentielle efficace $\varepsilon_{p,eff}$.

Même description qualitative d'état lié, de diffusion... Mais les minima de $\varepsilon_{p,eff}$ ne sont pas des positions d'équilibre (c'est des cercles), et $\varepsilon_{p,eff}$ dépend des conditions initiales (via C), donc le graphe peut changer.

M9 Champ newtonien et lois de Kepler

Ellipse : c'est une conique définit par $\varepsilon_{F,F',2a} = \{M / FM + F'M = 2a\}$. a est le demi-grand axe, b le demi-petit axe.

$$2a = r_{\max} + r_{\min}$$

$$2c = r_{\max} - r_{\min}$$

$$b = \sqrt{a^2 - c^2}$$

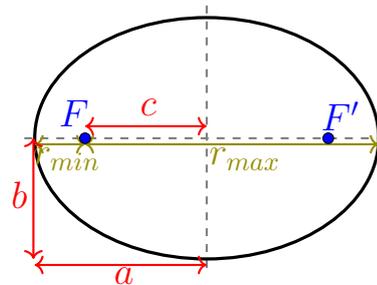


FIGURE 12 – Ellipse

Force newtonienne : c'est une force vérifiant $\vec{F} = \frac{-k}{r^2}\vec{u}_r$ avec k indépendante de r et t . Elle dérive de l'énergie potentielle $\varepsilon_p = -\frac{k}{r}$

1^{ère} loi de Kepler : dans un référentiel galiléen, un point matériel M soumis uniquement à une force newtonienne décrit une conique (cercle, ellipse, parabole ou hyperbole)

Trajectoire circulaire ou elliptique : le centre de la force est l'un des foyers, et l'énergie mécanique vérifie $\varepsilon_m = \frac{-k}{2a}$. Preuve en passant par $\varepsilon_{p,eff}$, si la trajectoire est bornée, les solutions de $\varepsilon_m(r) = 0$ sont double et vérifient $r_{\max} + r_{\min} = 2a$

3^{ÈME} LOI DE KEPLER : pour un système soumis à $\vec{F} = \frac{-k}{r^2} \vec{u}_r$,

$$\frac{T^2}{a^3} = \frac{4\pi^2 m}{k} \quad \frac{T^2}{a^3} = \frac{4\pi^2}{M_{\text{attracteur}} G}$$

On le démontre dans le cas d'un cercle $v = \text{cste} = \frac{2\pi r^2}{T} = \sqrt{\frac{k}{mr}}$, pour l'ellipse, $T = \frac{\pi ab}{C/2}$

Trajectoire parabolique : uniquement si la force est attractive et si $\mathbf{E}_m = \mathbf{0}$. Dans le cadre des vitesses cosmique, on appelle vitesse de libération la vitesse nécessaire pour avoir $E_m = 0$, donc $v = \sqrt{2\frac{GM}{r}}$

Satellite géostationnaire : fixe dans le référentiel terrestre, donc mouvement circulaire uniforme dans le plan équatorial.

M10 Cinématique du solide dans deux cas simples

Solide : ensemble de point indéformable (vecteur entre 2 points ne dépend pas du temps), on peut donc y associer un référentiel)

Mouvement de translation : le solide est à orientation constante dans le référentiel. La trajectoire d'un point et le translaté de celle d'un autre. Le mouvement n'est pas forcément rectiligne. La vitesse de tout point du solide est la même au même instant (vitesse du solide)

Rotation autour d'un axe fixe : en coordonnées sphériques $\vec{v} = r_{A\omega}(t) \vec{u}_{\theta,a}$ avec $\omega(t)$ le même pour tout point du solide.

M11 Mécanique des systèmes de points matériels fermés

Un système $S = \{M_1(m_1), \dots, M_n(m_n)\}$ est dit *fermé* s'il est toujours composé des mêmes points et que sa masse ne change pas.

RÉSULTANTE ET MOMENT soit S un système soumis à un ensemble de forces $\{\vec{f}_i\}$ de points d'application $\{P_j\}$, on définit la résultante et le moment par :

$$\vec{\mathcal{R}} = \sum_i \vec{f}_i \quad \vec{\mathcal{M}} = \sum_i \overrightarrow{AP}_i \wedge \vec{f}_i$$

On a alors pour deux points A et B du système : $\vec{\mathcal{M}}_B = \vec{\mathcal{M}}_A + \overrightarrow{BA} \wedge \vec{\mathcal{R}}$

Liaison pivot : un axe rotor, dans un stator. On montre que les actions de contact en tout point de l'axe (réaction et frottements) sont équivalentes à une résultante \vec{R} et un moment \vec{M} . Si la liaison est pivot parfait, alors il n'y a pas de frottements et le moment est donc nul.

Théorème de la résultante cinétique : une force est ponctuelle elle s'exerce en un point, tandis qu'une action mécanique s'exerce en surface ou en volume. On définit la quantité de mouvement par $\vec{P}_{S/\mathcal{R}} = \sum_i m_i \vec{v}_{M_i} = (\sum_i m_i) \vec{v}_G$. Le mouvement de G suffit pour connaître la quantité de mouvement.

On note \vec{R}_{ext} la résultante des forces extérieures, le théorème de la résultante cinétique s'écrit alors

$$\frac{d}{dt}(\vec{P}) = \vec{R}_{ext}$$

Théorème du moment cinétique : on définit le moment d'un système de points par rapport

- au point A par $\vec{\mathcal{L}}_A(S) = \sum_i \overrightarrow{OM_i} \wedge \vec{v}_{M_i}$
- à l'axe orienté (A, \vec{u}_z) par $\mathcal{L}_{A, \vec{u}_z}(S) = (\sum_i \overrightarrow{OM_i} \wedge \vec{v}_{M_i}) \cdot \vec{u}_z$

Le mouvement du centre d'inertie ne suffit pas à définir le moment du système.

Le théorème du moment par rapport à l'axe Δ fixe donne :

$$\frac{d}{dt}(\vec{\mathcal{L}}_{\Delta}(S)) = \vec{M}_{\Delta, ext}$$

Théorème de l'énergie cinétique : pour un système de points S on définit :

- la puissance \mathcal{P} d'un ensemble de forces $\{\vec{f}_i\}$ s'exerçant en $\{P_i\}$ par $\mathcal{P} = \sum_i \vec{f}_i \cdot \vec{v}_{P_i/\mathcal{R}}$. Pour le poids, on a $\mathcal{P}(\text{poids}) = (\sum_i m_i) \vec{g} \cdot \vec{v}_{G/\mathcal{R}}$
- l'énergie cinétique par $\varepsilon_c = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_{M_i}^2$

Le théorème de l'énergie cinétique s'écrit alors : $\frac{d}{dt}(\varepsilon_c) = \mathcal{P}_{int} + \mathcal{P}_{ext}$

Équations et inconnues : un point a 3 degrés de liberté (position), un système $3n$ et un solide 6 (position et orientation). Les PFD donnent accès à $3n$ infos, le théorème de la résultante en donne 3, celui du moment 3 et celui de l'énergie une seule.

M12 Mécanique du solide

Théorème de la résultante cinétique : pour un solide S de masse m dans un référentiel galiléen \mathcal{R} , il s'écrit $m \vec{a}_{M/\mathcal{R}} = \vec{R}_{ext}$ avec \vec{R}_{ext} la résultante des actions mécaniques extérieures.

Théorème du moment cinétique : pour un solide en rotation autour de l'axe Δ fixe dans \mathcal{R} , le moment cinétique s'écrit $\mathcal{L}_\Delta(\mathbf{S}) = \mathbf{J}_\Delta \cdot \boldsymbol{\omega}$. avec J_Δ le moment d'inertie de S en $kg.m^2$

En effet, $\mathcal{L} = \left(\sum \overrightarrow{OP_i} \wedge \overrightarrow{v_i} \right) \cdot \overrightarrow{u_z} = \left(\sum r_i (\overrightarrow{u_{r_i}} + z_i \overrightarrow{u_z}) \wedge (\overrightarrow{0} + r\omega \overrightarrow{u_{\theta_i}} + \dot{z}_i \overrightarrow{u_z}) \right) \cdot \overrightarrow{u_z}$

$$= \left(\sum m_i r_i^2 \right) \omega$$

Le théorème du moment cinétique s'écrit alors $\mathbf{J}_\Delta \frac{d\boldsymbol{\omega}}{dt} = \mathcal{M}_{\Delta, ext}$

Théorème de l'énergie cinétique : dans le cadre d'un unique solide, $\mathcal{P}_{int} = 0$ et $\boldsymbol{\varepsilon}_c = \frac{1}{2} \mathbf{J}_\Delta \boldsymbol{\omega}^2$ de plus, on a $\mathcal{P}_{ext} = \mathcal{M}_{\Delta, ext} \cdot \boldsymbol{\omega}$. Le théorème de l'énergie cinétique s'écrit donc $\frac{d\boldsymbol{\varepsilon}_c}{dt} = \mathbf{J}_\Delta \boldsymbol{\omega} \frac{d\boldsymbol{\omega}}{dt} = \mathcal{M}_{\Delta, ext} \cdot \boldsymbol{\omega}$

T Thermodynamique

T1 Introduction à la thermodynamique

Échelle mésoscopique : on connaît les échelles macroscopiques ($> 100\mu m$) et microscopique ($< 1nm$). L'échelle mésoscopique se situe entre les deux. Quand on définit une grandeur (ex : température) en un point, on la définit en fait comme moyenne sur un volume mésoscopique (10^6 molécules dans $1\mu m^3$)

Approche mécanique impossible (trop de conditions initiales), on travaille avec des grandeurs moyennes.

Pression : c'est un nombre P qui caractérise :

- à l'échelle macroscopique, la force d'un gaz sur une surface : $\overrightarrow{F}_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}} = -PS \overrightarrow{n}_{\text{paroi} \rightarrow \text{gaz}}$ avec S la surface et \overrightarrow{n} la normale. Cette force est colossale ($5000N$ sur une $A4$).
- à l'échelle microscopique, les chocs entre les molécules et la paroi.

Température : grandeur qui croît avec l'agitation thermique, différentes définitions :

- Thermomètre, au mercure ou l'alcool, deux points fixes h_{100} (équilibre eau-vapeur à 1 bar) et h_0 , on a alors $T = \frac{h-h_0}{h_{100}-h_0} \times 100$. la définition dépend du thermomètre. Même idée avec le thermomètre à résistance de platine.
- $\lim_{P \rightarrow 0} PV$ ne dépend pas du gaz, c'est donc une grandeur thermodynamique intéressante

Équations d'état : elle relie entre elles les paramètres d'états (T, P, n).

Un gaz est parfait si les interactions à distance sont négligeables et si la taille des molécules sont négligeables devant les distances intermoléculaires. Pour un gaz parfait à l'équilibre (même température et pression en tout point) on a

$$PV = nRT$$

Avec P en pascals, T en Kelvins et $R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$

Forme locale : on a en A : $\mathbf{P}(A) \frac{M(A)}{\rho(A)} = \mathbf{RT}(A)$ avec $M(A)$ la masse molaire et $\rho(A)$ la masse volumique.

Équation de Van der Waals : $(P - \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = \mathbf{RT}n$. Elle généralise la loi des gaz parfait (prend en compte les interactions de Van der Waals dans a , et la taille des atomes dans b , mais a et b dépendent du gaz).

Grandeurs intensives et extensives : On distingue deux types de grandeurs :

- une grandeur intensive est définie localement, et globalement que si le système est à l'équilibre (ex : $P, T, \rho...$). Elle est indépendante de n donc à l'équilibre $G(A) = G(B) = G(A \cup B)$
- une grandeur extensive est définie pour tout système, n'a pas de sens localement et est proportionnelle à n , ainsi $G(A) + G(B) = G(A \cup B)$ (A et B disjoints)

On en déduit une nouvelle homogénéité : $E \times I = E, \frac{E}{E} = I...$ On note en général G une grandeur intensive, G_m la grandeur molaire et g la grandeur massique associée.

Énergie interne : noté U , correspond à la somme des énergies cinétiques microscopiques et des énergies potentielles microscopiques.

Capacité thermique à volume constant : pour un système fermé (pas de perte de matière), sans réaction, on a $\mathbf{C}_V = \frac{\partial U}{\partial T}$ (n, V, \dots constant mais pas P)

En pratique, pour une transformation isochore (à volume constant) d'un système fermé sans réaction chimique : $U_b - U_a = C_v(T_b - T_a)$.

C_v est extensif, $C_{v,m}$ molaire et c_v massique

Relation d'état pour les gaz parfaits :

- Gaz parfait monoatomique : on a la relation $U = \frac{3}{2}nRT$ (V et P n'interviennent pas car le gaz est parfait). On en déduit que $C_v = \frac{3}{2}nR$ et des grandeurs intensives...
- Gaz parfait diatomique : à n fixé, on a $U = f(T)$. On a un effet par palier (plus de liberté : rotation et vibration), $C_{v,n}$ dépend de T . Pour $T_{rot} \approx 10K < T < T_{vib} \approx 1000K$, on a environ $C_v = \frac{5}{2}nR$
- Gaz parfait polyatomique : on a toujours $PV = nRT$ et la 1^{ère} loi de Joule : $U = f(T)$, en conséquence : $U_m = f(T), C_{v,m} = f(T)$

Modèle de la phase condensée incompressible et indilatable : solide ou liquide monophasé incompressible (à T fixé, V ne dépend pas de P) et indilatable (à P fixé, V ne dépend pas de T) donc ayant un volume constant, on a $U_b - U_a = (T_b - T_a)C_v$

T2 Changements d'états

Transition de phase : il s'agit d'une discontinuité pour une petite évolution de P ou de T . On a notamment les changements gaz-liquide-solide, mais aussi gaz-plasma, supraconducteur-normal, ferromagnétique-paramagnétique...

Diagramme $P-v$: on trace la pression en fonction du volume massique (pour caractériser l'espèce et non une masse). Expérience SF_6 piégé dans une cuve en verre épais, on a $\theta = 35^\circ C$ fixé par un thermostat, m fixé, on fait varier V à l'aide d'un piston (mercure), et on mesure P .

La pression monte doucement jusqu'au point de liquéfaction, reste constante puis monte brutalement (isotherme d'Andrews). En traçant plusieurs isothermes, on voit se distinguer la courbe d'ébullition et de rosée jusqu'au point critique (à gauche L , entre les deux, $G + L$, à droite G).

Diagramme $P-T$: on distingue trois secteurs, (S, L, G par T croissant) et un point triple où l'on peut être dans les trois états. Expérience de la cloche à vide et du ballon, on fait diminuer la pression, il y a donc ébullition à moins de 100° , et la température diminue alors (consommation d'énergie)

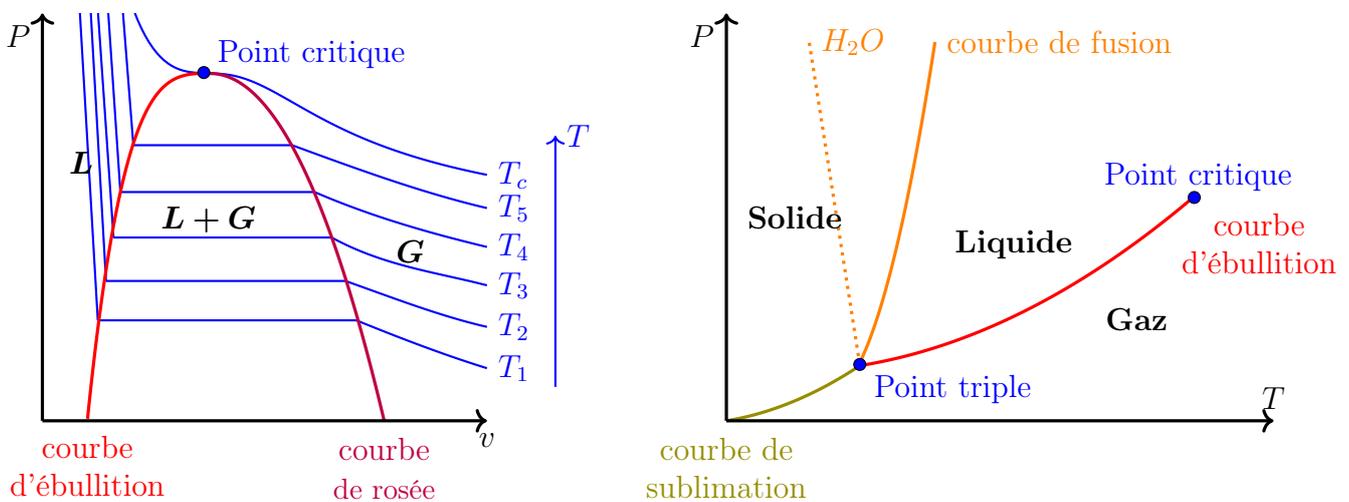


FIGURE 13 – Diagrammes $P-v$ et $P-T$ de changement d'états

État métastable : liquide en surfusion, possible en l'absence de perturbation majeure.

Titre : on définit le titre massique en gaz par $X_G = \frac{m_G}{m_{G+L}}$ pour un corps pur diphasé (L-G ou L-S). Le titre massique en liquide vérifie alors $X_L = 1 - X_G$. Au point de rosée, on a $X_G = 1$, et au point d'ébullition $X_G = 0$.

La vapeur en équilibre avec son liquide est dite saturante. Sa pression dépend alors que de la température.

Théorème des moments : pour un changement d'état d'un corps pur diphasé, avec A le point d'ébullition B le point de rosée à la température T , on a pour $M \in [A, B]$

$$X_G = \frac{AM}{BM} = \frac{v_M - v_A}{v_B - v_A} = \frac{h_M - h_A}{h_B - h_A}$$

Extensivité de la grandeur, puis rapport avec la masse.

ENTHALPIE MASSIQUE DE CHANGEMENT D'ÉTAT : (chaleur latente) définit par

$$h_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T, P_{1 \rightarrow 2}(T)) - h_1(T, P_{1 \rightarrow 2}(T))$$

Pour l'eau à $0^\circ C$, 1 bar, $h_{\text{fusion}} = 334 kJ$, (pour une même masse d'eau, changement de T de $75^\circ C$)

L'enthalpie étant une fonction d'état, on peut se ramener à des transformations que l'on sait calculer

T3 Premier principe de la thermodynamique

Équilibre thermodynamique : ce dit d'un système qui est à l'équilibre

- thermique : la température est la même pour tous les sous-systèmes
- mécanique : la pression est la même pour tous les sous-systèmes
- chimique : la composition est la même pour tous les sous-systèmes

C'est un processus dynamique, mais par un régime permanent (pas d'entrée/sortie compensées)

Principe : un système isolé tend vers l'équilibre thermodynamique

On peut utiliser les conditions d'équilibre pour obtenir des équations : $T_{1,\infty} = T_{2,\infty}$,

$$\vec{R} \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} \vec{0}$$

PREMIER PRINCIPE : pour un système fermé lors d'une transformation thermodynamique :

$$(E_c + U)_B - (E_c + U)_A = W_A^B + Q_A^B$$

avec E_c et U les énergies cinétiques et interne du système, W_A^B le travail reçu et Q_A^B les transferts thermiques reçus

L'énergie interne est extensive (sommable sur différents systèmes) est une fonction d'état, comme l'énergie cinétique (ne dépend pas de comment l'état est atteint).

Expression du travail : pour un piston dans un cylindre, on a $\delta W = -P_{ext} dV$ avec $P_{ext} = \frac{1}{S} \vec{R} \cdot \vec{n}$ la pression extérieure ($P_{ext} \neq P_{atm}$).

- cas d'une transformation monobare ($P_{ext} = cste$), on a $W_B^A = -P_{ext}(V_B - V_A)$
- cas d'une transformation réversible, mécaniquement réversible ou quasi-statique, le système passe par une succession d'états d'équilibres très proches, on a donc $P_{ext} = P_{sys}$, donc $\delta W = -P_{sys} dV$

— cas d'une transformation isochore : $dV = 0$ donc $W_B^A = 0$

Dans un diagramme de Clapeyron (P en fonction de V), on peut voir le travail sous forme d'intégrale (la courbe n'est pas forcément une fonction). Une transformation isochore est une droite verticale, une isobare (P_{sys} uniforme et ne dépend pas du temps) horizontale.

On peut aussi avoir un travail électrique ($P = ui$)

Transfert thermique : Q aussi appelée chaleur (\neq température). $Q = 0$ si :

- les parois sont calorifugées, adiabatiques, athermanes ou isolantes
- la réaction est rapide (car les transferts sont lents)

Les transferts thermique sont de trois types : conduction (sans mouvement macroscopique), convection (avec un mouvement macroscopique) et radiation (seul possible sans support)

ENTHALPIE : pour un système Σ , on définit l'enthalpie H (grandeur intensive) par :

$$H = U + PV$$

Capacité thermique à pression constante : on la définit par $C_p = \frac{\partial H}{\partial T}_{p=\text{cste}}$. Pour une transformation isobare (avec C_p indépendant de T),

$$H_B - H_A = C_p(T_B - T_A)$$

En ordre de grandeur, on peut négliger les énergies mécaniques devant les transferts thermiques.

Cas d'un gaz parfait : l'exposant adiabatique ou coefficient de Laplace s'écrit $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{c_p}{c_v}$. On a de plus la relation $C_{p,m} = C_{v,m} + R$ ($H = U + nRT$ puis on divise par dt)

On a donc $C_{v,m} = \frac{R}{\gamma-2}$ et $C_{p,m} = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$

Les gaz parfaits obéissent à la 2^{ème} loi de Joule : $H = H(T)$ uniquement.

- cas monoatomique, on a toujours $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$ donc $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$, $\gamma = \frac{5}{3}$
- cas diatomique, on a si $100K \leq T \leq 1000$, $C_{v,m} = \frac{5}{2}R$ donc $\gamma = \frac{7}{2}$

Pour la phase condensée incompressible et indilatable, $C_{v,m} \approx C_{p,m}$

Expression du premier principe avec l'enthalpie : pour un système fermé, sans réaction chimique, lors d'une transformation monobare avec équilibre mécanique à l'état initial et final, on a :

$$(\varepsilon_c(B) - \varepsilon_c(A)) + H_B - H_A = W_{\text{utile}} + Q_A^B$$

avec $W_A^B = W_{\text{pression}} + W_{\text{utile}}$ (le travail utile est souvent nul)

Donc, pour un système fermé sans travail utile lors d'une isobare, $H_B - H_A = Q_A^B$

T4 Application du premier principe

Détente de Joule - Gay-Lussac : on est dans une enceinte calorifugée, séparé en deux volumes V_0 par un paroi, d'un côté on a un gaz (n_0, T_0, P_0) et de l'autre du vide partiel. On escamote la paroi à $t = 0^+$

Système : le gaz, à $t = 0, (n_0, T_0, P_0, V_0)$, et à $t = t_f, (n_0, T_f, P_f, 2V_0)$. Il n'y a pas de travail utile ni de transfert thermique donc $U_0 = U_f$

Dans le cas d'un gaz parfait, $U_0 - U_f = C_v(T_0 - T_f)$ donc $T_f = T_0$, de plus $PV = nRT$ donc $P_f = \frac{1}{2}P_0$

Détente de Joule-Thomson : Un gaz s'écoule dans un tuyau dont le diamètre change, le régime permanent est atteint. Système : une masse d'air s'étendant en amont et aval du changement de diamètre. La masse étant conservé, le débit massique D est constant (En considérant les grandeurs intensives aux deux extrémités à t et $t + dt$, le gaz qui entre $D_1 dt$ est égal au gaz qui sort $D_2 dt$)

$U(t + dt) - U(t) = W + Q = W_{\text{pression}}$, or $U(t) = U^* + m_1 u_1$, $U(t + dt) = U^* + m_2 u_2$, donc $W_{\text{pression}} = (u_2 - u_1) \cdot D \cdot dt$.

$\delta W = P_1 dV_1 - P_2 dV_2$, on a $u_1 + \frac{P_1}{\rho_1} = u_2 + \frac{P_2}{\rho_2}$ donc $h_1 = h_2$

Calorimétrie : un calorimètre est un enceinte empêchant les transfert thermique. Pour faire de la calorimétrie, on considère tout le système interne (calorimètre, et fluide), on applique le premier principe avec l'enthalpie, et puis on utilise la capacité thermique. On étalonne le calorimètre en mesurant $\mu = \frac{C_{\text{calorimètre}}}{C_{\text{eau}}}$, l'équivalent en eau des parois internes.

T5 Second principe de la thermodynamique

Nécessité d'un second principe : le premier principe est un principe de conservation, il ne distingue pas le sens d'une transformation. Cependant certaines transformation en se produisent que dans un sens naturellement :

- inhomogénéité de certaines grandeurs intensives (P, T)
- les phénomènes dissipatifs (frottements et effet Joule)
- certaines réactions chimique

SECOND PRINCIPE : il existe S une fonction d'état extensive telle que pour toute transformation d'un système fermé :

$$S_b - S_a = S_{\text{créée}} + S_{\text{échangée}}$$

Avec $S_{\text{créée}} \geq 0$ ($= 0$ si la transformation est réversible, et $S_{\text{échangée}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$ avec Q_i l'échange thermique avec le i -ième thermostat, qui est à la température T_i)

Transformation	$S_{\text{créée}}$	$S_{\text{échangée}}$	$S_F - S_I$
Quelconque	$S_c \geq 0$	$S_e = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$	$S_c + S_e$
Réversible	0	$\sum_i \frac{Q_i}{T_i}$ avec $T_i \approx T_{\text{sys}}$	S_e
Adiabatique	≥ 0	0	S_c
Adiabatique réversible	0	0	0

TABLE 14 – Évolution d’entropie pour certaines transformations

Cas d’un gaz parfait : on considère une transformation réversible, $dS = \frac{\delta Q}{T}$ ($T_{\text{thermostat}} = T_{\text{sys}}$ et $P = P_{\text{ext}}$ car la transformation est réversible). D’après le premier principe :

$$\begin{aligned}
 dU &= \delta Q + \delta W = \delta Q - P_{\text{ext}}dV && \text{réversible, } P_{\text{ext}} = P \\
 C_v dT &= dST - PdV = dST - \frac{nRT}{V}dV && \text{on a } C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \\
 S_F - S_I &= nR \left[\frac{1}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) + \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right) \right] && \text{on divise par } T \text{ et on intègre}
 \end{aligned}$$

LOIS DE LAPLACE : pour un gaz parfait lors d’une transformation adiabatique (mécaniquement) réversible (sans travail utile, $\Delta \varepsilon_c = 0$), on a :

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

Exprimer l’entropie dans le cas adiabatique $S_e = 0$ réversible $S_c = 0$

Cas de la phase condensée : on procède comme pour les gaz parfaits (transformation réversible, premier principe et fonction d’état)

$$S_2 - S_1 = C \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Cas d’un changement d’état : on définit l’entropie massique de changement d’état par $s_{1 \rightarrow 2}(T) = s_2(T, P_{1 \rightarrow 2}(T)) - sh_1(T, P_{1 \rightarrow 2}(T))$. Elle vérifie : $\mathbf{s}_{1 \rightarrow 2}(\mathbf{T}) = \frac{\mathbf{h}_{1 \rightarrow 2}(\mathbf{T})}{T}$

Cas du thermostat : on a $\Delta S = \frac{-Q_i}{T_i}$ car le thermostat est un système dont la température est constant et qui ne reçoit ni ne fournit de travail.

Irréversibilité : pour montrer qu’une réaction est irréversible, on calcule S_c et on vérifie qu’elle est strictement positives. Pour ce faire, on calcule $S_F - S_I$ en se ramenant à des transformations connues, puis on calcule S_e .

Troisième principe : ou principe de Nernst. Dans la limite $t \rightarrow 0$, l’entropie d’un corps pur parfaitement cristallisé tend vers 0.

Entropie qualitative : version Clausius, grandeur qu'on sait calculer. Version Boltzmann (thermo expliqué par la mécanique et la statistique), l'entropie correspond au manque d'information sur les atomes.

T6 Machines thermiques

Convertissent un transfert thermique en travail (moteur) ou un travail en un transfert inverse (pompe à chaleur)

Machine monotheurme : il n'existe pas de moteur cyclique monotheurme, on montre à l'aide des deux principes qu'une machine cyclique monotheurme a un travail reçu positif.

Machine ditherme : une source chaude à T_c et une source froide à T_f , ainsi qu'un travail. Pour une machine cyclique ditherme, on a : $\begin{cases} 0 = W + Q_C + Q_F \\ \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0 \end{cases}$ à l'aide des deux principes

Moteur ditherme : fournit un travail, on a alors $\mathbf{W} < \mathbf{0}$ donc $Q_C > 0$. On utilise le transfert thermique spontané entre la source chaude et la source froide pour récupérer un travail. Rendement $\eta = \frac{|W|}{|Q_c|} = \frac{-W}{Q_c}$, $\eta \leq 1$.

Rendement de Carnot : pour tout moteur ditherme, on a $\eta \leq \eta_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$, avec égalité si la transformation est réversible.

Exemple de moteur réversible : cycle de Carnot isotherme à T_f - adiabatique - isotherme à T_c - adiabatique. Sens horaire sur un diagramme P - V

	Moteur	Pompe à chaleur	Réfrigérateur
But	$W < 0$	$Q_c < 0$	$Q_f > 0$
Conséquences des deux principes	$Q_c > 0$ et $Q_f < 0$	$W > 0$	$W > 0$ et $Q_c < 0$
Rendement	$\eta = \frac{-W}{Q_c}$		
Efficacité		$e_{\text{PAC}} = \frac{-Q_c}{W}$	$e_{\text{frigo}} = \frac{Q_f}{W}$
Majorant de Carnot	$1 - \frac{T_f}{T_c}$	$\frac{T_c}{T_c - T_f}$	$\frac{T_f}{T_c - T_f}$

TABLE 15 – Machines cycliques dithermes

Premier principe industriel : dans le cas d'un écoulement en régime permanent (Joule-Thomson avec W et Q) le premier principe s'écrit :

$$\begin{aligned} h_{\text{aval}} + e_{c, \text{aval}} - h_{\text{amont}} + e_{c, \text{amont}} &= w_u + q \\ D(h_{\text{aval}} + e_{c, \text{aval}} - h_{\text{amont}} + e_{c, \text{amont}}) &= P_u + P_{th} \end{aligned}$$

D : débit massique, P_u, P_{th} : puissances utiles/thermiques, $w_u = \frac{\text{travail utile fournit pendant } \Delta t}{\text{masse ayant traversé pendant } \Delta t}$

CS Chimie des solutions

CS1 Acide et bases

Définition : au sens de Bronsted :

- un acide est une espèce pouvant capter un proton H^+
- une base est une espèce pouvant céder un proton, couple acide/base : AH/A^-
- un ampholyte ou une espèce amphotère est l'acide d'un couple et a base d'un autre
- les polyacide et polybase peuvent capter/céder plusieurs électrons

La constante d'acidité Ka d'un couple AH/A^- est la constante de réaction de $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$. On pose $pKa = -\log_{10}(Ka)$

acide fort	0	acide faible	14	acide indifférent	→ pKa
base indifférente		base faible		base forte	

- acide fort, réaction totale avec l'eau.
 HCl (chlorure d'hydrogène) $\rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ (acide chlorhydrique)
 HNO_3 (acide nitrique) $\rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$ (ion nitrate)
- acide faible, réaction équilibrée, CH_3COOH ou NH_4^+
- acide indifférent, réaction nulle $NaOH$ soude, KOH potasse

Diagramme de majorité, de prédominance : axe gradué en pH , on y place l'espèce majoritaire en concentration, et la zone de changement d'espèce majoritaire, il s'agit du pKa . Pour la prédominance, en dessous de $pKa - 1$ l'acide est plus de $10\times$ plus concentré que la base, inversement au-dessus de $pKa + 1$.

$$pH = pKa - \log_{10} \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$$

Pour le diagramme de distribution, on trace le pourcentage de chaque espèce en fonction du pH , le point d'intersection correspond au pKa . Pour un ampholyte, on trace les deux couples.

Sens de la réaction : si les réactifs ont une zone en commun sur le diagramme de prédominance, la réaction est peu avancée, si leurs domaines sont disjoints, elle est quantitative. (Loi d'action de masse pour déterminer la constante de réaction)

État final : tableau d'avancement, la réaction est totale pour les acides ou bases fortes. Pour les autres réactions, l'acide le plus fort présent réagit avec la base la plus forte présente. On calcule la constante K de réaction en fonction de Ka . On peut négliger l'autoprotolyse sauf si $6.5 \leq pH \leq 7.5$.

CS2 Titrages

Définition : sert à doser une espèce chimique à l'aide d'une réaction, Pour la réaction $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \eta_1 B_1 + \dots$ on peut titrer

- directement l'espèce voulue A_1
- indirect : un réactif B_2 produit par réaction totale avec un réactif en excès A_2
- par retour : l'excès restant d'un réactif A_2 réagissant avec l'espèce initiale A_1 .

La réaction de titrage doit être **rapide, quantitative** et unique ($K > 10^4$). C'est une réaction acide-base, d'oxydoréduction, de précipitation ou de complexation.

L'équivalence est le changement de réactif limitant (réactif titré et titrant introduit dans les proportions stoechiométriques), $\frac{n(A_1, \text{eq})}{\nu_1} = \frac{n(A_2, \text{eq})}{\nu_2}$

Technique de suivi : on peut suivre un titrage et détecter l'équivalence :

- par colorimétrie (faible quantité d'indicateur coloré souvent acido-basique avec la bonne zone de virage)
- potentiométrique ou pH -métrique, brusque variation de potentiel, méthode de tangentes (si graphe symétrique), méthode de Gran ou dérivée pour trouver l'équivalence
- conductimétrique, rupture de pente du graphe de conductivité

Pratique : rincer la burette avec le titrant, pas de bulle, prélever le titré avec une pipette jaugée, ajout de mL et mL , surtout près de l'équivalence, on s'arrête quand la solution a les propriétés du titrant.

Titrages acide fort par une base forte : H_3O^+ réagit avec HO^- , $pH_{\text{eq}} = 7$

$H_3O^+_{\text{aq}} + HO^-_{\text{aq}} = 2H_2O_l$		$K = 10^{14}$
initial	$c_0 v_0$ $c v_{\text{versé}}$	
$v < v_{\text{eq}}$	$c_0 v_0 - c v$ —	$pH = -\ln\left(\frac{c_0 v_0 - c v}{v_0 + v}\right)$
$v > v_{\text{eq}}$	— $c v - c_0 v_0$	$pH = 14 + \ln\left(\frac{c v - c_0 v_0}{v_0 + v}\right)$

Méthode de Gran, on trouve l'équivalence en traçant $10^{-pH}(v_0 + v)$ pour $v < v_{\text{eq}}$ et $10^{pH-14}(v_0 + v)$ pour $v > v_{\text{eq}}$, on obtient ainsi deux droites dont l'intersection est v_{eq} . Diluer ne change pas v_{eq} , mais rend le saut moins visible.

Le même titrage par conductimétrie permet de repérer l'équivalence avec le changement de pente de la conductivité en fonction de v donné par la loi de Kohlrausch (comparer les λ_{ion})

Titrage d'un acide faible par une base forte : très semblable, $pH_{\text{eq}} \neq 7$, la réaction à pour constante $\frac{K_a}{K_e} > 10^4$. À la demi équivalence, on a $pH = pK_a$ si la solution n'est pas dilué.

La dilution augmente la dissociation de l'acide, en diluant $pH_{\frac{1}{2}eq} \neq pKa$. Le coefficient de dissociation α est donné par $\alpha = \frac{n(A^-)}{n(AH)+n(A^-)}$

Titration d'un polyacide : on distingue plusieurs sauts de pH successifs, les pKa étant donné à la demi-équivalence, trois-demi équivalence...

CS3 Réaction de précipitation

Précipitation : formation d'un solide (dissolution dans le cas contraire). La loi d'action de masse n'est *pas applicable* s'il n'y a pas de solide à l'état final.

Produit de solubilité : c'est la constante de la réaction de dissolution, ex : $AgCl_{(s)} = Ag^+ + Cl^-$, $Ks(AgCl_{(s)}) = [Ag^+]_{eq}[Cl^-]_{eq}$ s'il reste du solide à l'état final.

Solubilité : quantité maximale (en $mol.L^{-1}$ ou $g.L^{-1}$) que l'on peut dissoudre dans 1L de solution, elle s'exprime en fonction de Ks et des coefficients stœchiométriques. (pour la trouver : dissolution théorique avec solide en excès, tableau d'avancement en $mol.L^{-1}$)

Saturation ou non-saturation : on détermine si une solution est saturé en considérant que tout à été dissous, puis la réaction de dissolution avec aucun solide à l'état initial. Si $Q_0 < Ks$, la réaction se produirait dans le sens direct (mais ne le peut pas, il n'y a pas de solide. Sinon la réaction se produit dans le sens indirect, la solution est saturée.

Diagramme d'existence : on détermine le pH pour lequel le solide existe en quantité infime (loi d'action de masse et $[ion] = c_0$, puis on place le solide là où il existe et l'ion ailleurs. Ce n'est pas un diagramme de prédominance.

Facteurs influençant la dissolution : température, solvant, pH et l'effet ion commun (un ion est déjà en solution, donc la solution sature plus vite)

CS4 Réaction de complexation

Complexation : accumulation de **ligands**, espèce possédant un doublet non-liant, autour d'un **ion central** pour former un **complexe**, ex $4NH_3 + Cu^{2+} = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$

Les constantes : on note pour L un ligand et M un ion central :

— β_n la constante de $M + nL = ML_n$, $\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$

— Kp_n la constante de $ML_n = ML_{n-1} + L$, $Kp_n = \frac{[ML_{n-1}][L]}{[ML_n]}$

On peut exprimer les β_n comme combinaison linéaire des Kp_n

Diagramme de prédominance : en pL si plusieurs métaux sont en compétition pour le même ligand, en pM dans le cas contraire. On repère la position d'équilibre et les espèces prédominante de chaque côté.

Un complexe peut ne jamais prédominer, si $pL(ML_{n+1}/ML_n) > pL(ML_n/ML_{n-1})$, ML ne prédomine jamais.

On peut utiliser les domaines de réactifs pour savoir si une réaction est avancé (domaines disjoints $\Rightarrow K > 1$) ou pas (domaines communs $\Rightarrow K < 1$)

CS5 Réaction d'oxydoréduction

Définitions : oxydant peut capter des électrons et le réducteur en céder. Un ampholyte red-ox est l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre.

Couples de l'eau : $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ et $H^+/H_{2(g)}$

Nombre ou degré d'oxydation : caractérise l'état d'oxydation d'un atome dans une entité chimique :

- pour un atome ou ion seul, correspond à la charge
- pour une molécule, charge de l'atome (on attribue les liaisons aux atomes les plus électronégatifs) on peut aussi exploiter la relation $\sum \text{coeff} \times \text{no}(\text{espèce}) = \text{charge totale}$. La plupart du temps $\text{no}(O) = -II$ et $\text{no}(H) = I$

Espèces à connaître : les oxydants suivants :

- MnO_4^{2-} , l'ion permanganate, dans lequel $\text{no}(Mn) = VII$
- ClO^- , l'ion hydrochlorite, dans lequel $\text{no}(Cl) = I$
- $Cr_2O_7^{2-}$, l'ion dichromate, dans lequel $\text{no}(Cr) = VI$

Équilibrer une équation : on passe par les demi-équations :



1. conservation des éléments autres que O et H
2. conservation de O avec H_2O
3. conservation de H avec H^+
4. conservation de la charge avec e^-

Puis on les combine pour éliminer les électrons

Potentiel d'électrode : pour $\sum \alpha_i A_i + \alpha \mathbf{Ox} + ne^- = \beta \mathbf{Red} + \sum \beta_i B_i$ on a

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,06}{n} \log_{10} \left(\frac{a(\mathbf{Ox})^\alpha \prod a(A_i)^{\alpha_i}}{a(\mathbf{Red})^\beta \prod a(B_i)^{\beta_i}} \right)$$

C'est la formule de Nernst avec $E_{\text{Ox/Red}}$ le potentiel d'électrode, $E_{\text{Ox/Red}}^0$ le potentiel standard du couple (1,23 V pour $O_{2(g)}/H_2O$) et a l'activité (cf TM2.1 page 16)

$0.06 \approx \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}}$ à 25° avec \mathcal{F} la constante de Faraday, (charge d'une mole d'électron.)
 Pour origine des potentiels, on prend $E_{0, H^+/H_2} = 0$ à toute température

Pile : est constituée de deux demi-piles reliées par un pont salin. Une demi-pile est :

- un couple oxydant/réducteur
- une électrolyte (solution contenant les ions)
- un conducteur solide pour extraire les électrons

Une électrode peut désigner toute la demi-pile ou juste le conducteur.

On peut calculer la force électromotrice d'une pile en faisant la différence entre les potentiels des deux électrodes. Une pile à l'équilibre a une force électromotrice nulle.

Domaine de stabilité : (prédominance ou existence) selon le potentiel de Nernst, on doit choisir une convention dans les cas où les concentrations ne s'annulent pas (ex à la frontière, elles valent toute c_0)

Exercices classiques : Déterminer la constante d'une réaction (2 formules de Nernst, égalité des potentiels à l'équilibre, loi d'action de masse), exprimer $E_{A/C}^0$ en fonction de $E_{A/B}^0$ et $E_{B/C}^0$, influence d'une précipitation/complexation sur le potentiel d'une pile

Pile et électrolyseur : pile branchée sur un dipôle passif, on connaît la force électromotrice et donc le sens du courant.

- la cathode est l'électrode où a lieu la réduction
- l'anode est l'électrode où a lieu l'oxydation

Électrolyseur : pile branchée sur un générateur plus fort, produit H_2 , Cl_2 , $Al...$

CS6 Diagramme Potentiel-pH

Principe de construction : E en ordonné, pH en abscisse.

- à pH fixé (verticale), le nombre d'oxydation croît avec le potentiel
- à E fixé, les formes basique prédominent à pH élevé.

Convention : à la frontière, les solides existent, les solutés ont une concentration de c_t et les gaz une pression partielle de P_t . Les courbes séparant les niveaux d'oxydation sont continues.

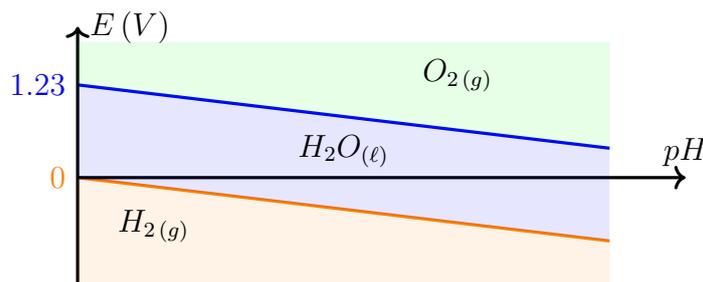


FIGURE 14 – Diagramme E - pH de l'eau

Dismutation, médiamutation : dismutation : réaction d'une espèce sur elle-même pour former des niveaux d'oxydations différents ($2Cl_2 = Cl^- + ClO^-$), la médiamutation est l'opération inverse : la réaction de deux espèces pour former leur ampholyte redox commun.

Domaines des métaux : on distingue les domaines d'immunité (métal solide), de passivation (métal oxydé solide, forme une couche protectrice) et de corrosion (métal oxydé soluble)

I Inductance et forces de Laplace

I1 Champs magnétiques

Champs : en chaque point, à chaque instant, on peut définir une grandeur scalaire ou vectorielle. Le champ magnétique se mesure grâce à une boussole ou à la force de Lorentz : $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$. Il provient d'un mouvement de charges (dans un courant électrique ou dans un aimant).

Carte du champ : soit par vecteurs, soit par ligne de champ (tangente en tout point au vecteur champ). Autour d'un fil, les lignes sont concentriques dans le sens de la rotation directe (par rapport à l'intensité positive). Elles sont parallèles dans un solénoïde (succession de spires). Les lignes de champ sont à flux conservatif, le champ est plus intense quand elles sont resserrées. Un champ uniforme correspond à des lignes parallèles, un champ nul à un croisement de lignes de champs.

Lien avec le courant : en coordonnées polaires, on a

$$\text{dans un fil : } \vec{B}(r) = \frac{\mu_0 I}{2\pi r} \vec{u}_\theta \quad \text{dans un solénoïde : } \vec{B}(r) = \mu_0 I n \vec{u}_z$$

avec I l'intensité $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ la perméabilité magnétique du vide. et n le nombre de spires par unité de longueur. En ordre de grandeur, les champs magnétique générés par un courant sont très faibles. On a $\vec{B}_{\text{Terre}} \approx 10^{-5} - 10^{-4} T$ $\vec{B}_{\text{aimant}} \approx 0.1 - 1 T$ et $\vec{B}_{\text{IRM}} \approx 1 - 10 T$

Moment magnétique : Pour un circuit-plan : $\vec{M} = IS\vec{n}$ avec I l'intensité, S la surface interne de la boucle du circuit et \vec{n} le vecteur normal au plan orienté de manière directe avec I ., \vec{M} s'exprime en $A.m^2$. On peut aussi définir le moment magnétique d'un aimant ($\approx 1 - 10 A.m^2$).

I2 Forces de Laplace

Action mécanique : Si on place un fil parcouru par un courant I dans un champ magnétique \vec{B} , les particules en mouvement dans le fil subissent les forces de Lorentz. Ces forces ont un effet global, pour la portion de fil $d\vec{\ell}$:

$$d\vec{F} = I d\vec{\ell} \wedge \vec{B}$$

I et $d\vec{\ell}$ doivent avoir la même orientation. On somme les forces élémentaires pour obtenir la résultante et le moment de l'action mécanique globale.

Géométrie 1, rails de Laplace : deux rails fixes, horizontaux, parallèles, d'axe \vec{u}_y écarté de h , sur lequel est posé une barre (pas en fer) d'axe \vec{u}_x , le tout parcouru par un courant I est dans un champ magnétique $B_z \vec{u}_z$. La tige se met en mouvement de translation, vers les x positifs ou négatifs selon le sens de I et de \vec{B} . B_y n'a pas d'effet et B_x trop faible pour soulever la barre. On montre que $x(t) = \frac{hB_z I}{2m} t^2$

Géométrie 2, Spire en rotation : spire rectangulaire de hauteur a sur \vec{u}_z et de largeur b . On se place en coordonnées polaires d'axe \vec{u}_z . Le cadre constitue un circuit fermé, le champ magnétique est selon \vec{u}_x

THÉORÈME : Pour l'intégralité d'un système fermé dans un champ magnétique uniforme, la force de Laplace est un couple (action mécanique de résultante nulle) de moment

$$\vec{\Gamma} = \vec{M} \wedge \vec{B}$$

avec $\vec{M} = IS\vec{n}$ le moment magnétique du circuit

Moteur synchrone : on peut créer un moteur à l'aide d'un champ magnétique tournant $\vec{B} = B_0 \cos(\omega t) \vec{u}_x + B_0 \sin(\omega t) \vec{u}_y$. Pour cela, on place deux bobines identiques à même distance du point O , l'une sur l'axe \vec{u}_x et l'autre sur \vec{u}_y . D'après le principe de superposition et la symétrie, en O : $\vec{B} = A_0 I_1 \vec{u}_x + A_0 I_2 \vec{u}_y$. On alimente les deux bobines par un courant sinusoïdal synchrone de même amplitude en quadrature.

I3 Lois de l'inductance

Le but est de générer un courant à partir d'un champ magnétique

Flux magnétique : pour un \vec{B} uniforme et un contour orienté délimitant une surface plane $S\vec{n}$, on a $\phi = \vec{B} \cdot S\vec{n}$ avec ϕ le flux magnétique (analogie avec le flux solaire sur un panneau photovoltaïque) en weber ($1 Wb = 1 T.m^2$)

Loi de Lens : l'induction par ses effets, tend à s'opposer aux causes qui lui ont donné naissance. Ainsi, un courant généré par un flux magnétique créera un champ magnétique de sens contraire. On peut ainsi en déterminer le signe.

LOI DE FARADAY : Dans un circuit orienté et fermé :

$$e = -\frac{d\phi}{dt}$$

avec e la force électromotrice et ϕ le flux magnétique traversant le circuit

I4 Induction de Neumann

I4.1 Auto-induction

Inductance propre : on considère un circuit fermé orienté, qui est la seule source de champ magnétique. Le champ magnétique induit étant proportionnel à I , on a ϕ proportionnel à I . On appelle L l'inductance propre (en H) tel que $\phi_{\text{propre}} = \mathbf{L}\mathbf{I}$

Calcul d'inductance : on peut calculer L dans le cas d'un solénoïde (somme sur les différentes spires du flux), car dans ce cas $\vec{B}_{\text{propre}} = \mu_0 \frac{n}{H} I$ donc ici $L = \mu_0 \frac{n}{H} S$

Modélisation du circuit : on peut modéliser la bobine soit par son inductance propre L , soit par un générateur de tension de force électromotrice $e = -\frac{d\phi}{dt}$

I4.2 Induction mutuelle

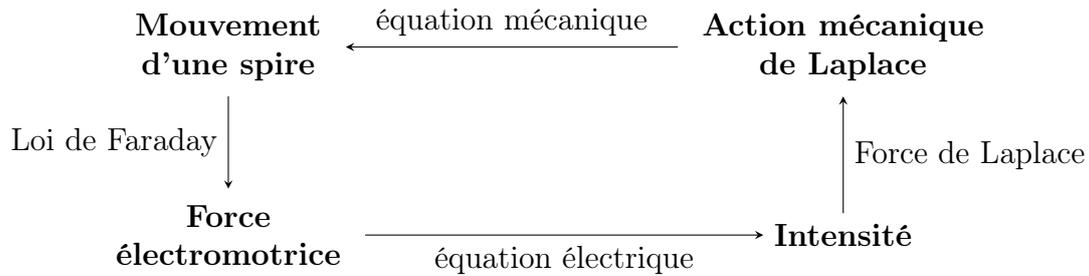
Dispositif : deux circuits disjoints, parcourus par I_1 et I_2 , seules sources de champ magnétique. \vec{B} s'écrit $\vec{B}_1 + \vec{B}_2$ d'après le principe de superposition. Donc $\phi_1 = \phi_{\text{propre}} + \phi_{2 \rightarrow 1} = L_1 I_1 + M_{1 \rightarrow 2} I_2$

Théorème de Neumann : le coefficient d'inductance mutuelle vérifie $M_{1 \rightarrow 2} = M_{2 \rightarrow 1}$, on obtient alors des équations couplées pour e_1 et e_2 les forces électromotrices des deux bobines.

Approche énergétique : pour deux circuits couplé d'inductances propres L_1 et L_2 ayant M pour inductance mutuelle, on a $\mathcal{E} = \frac{1}{2} L_1 i_1^2 + \frac{1}{2} L_2 i_2^2 + M i_1 i_2$. En admettant que l'énergie est positive, on montre que $|M| \leq \sqrt{L_1 L_2}$

I5 Induction de Lorentz

Circuit mobile dans un champ magnétique constant. On a par exemple les rails de Laplace sans générateur, mais avec vitesse initiale (l'induction freine la barre), ou un alternateur.



MC Matière condensée

MC1 Structure de la matière condensée

Modèle du cristal parfait : répétition périodique d'un motif dans les 3 dimensions. On néglige les effets de bord et toutes les mailles sont identiques et l'agitation thermique des atomes. Modélise bien les solides cristallins.

Réseau : ensemble des translations laissant le cristal invariant (si on néglige les bords)

Motif : entité chimique qui, répétée par les vecteurs du réseau, reforme tout le cristal

Maille : portion d'espace qui, répétée par les vecteurs du réseau, pave tout l'espace.

Variété allotropique : deux cristaux construits avec les mêmes éléments de base (diamant/graphite)

Sphère dense : modèle des atomes par des sphères indéformables d'intersection vide.

Grandeurs importantes :

- coordinence : nombre de plus proches voisins (points de contact)
- population N : nombre d'atomes dans une maille (proportion pour les atomes périphériques)
- compacité : $\frac{\text{volumes des atomes dans une maille}}{\text{volume d'une maille}} = \frac{N \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}} \in [0, 1]$
- masse volumique : $\frac{\text{masses des atomes dans une maille}}{\text{volume d'une maille}} = \frac{Nm}{V_{\text{maille}}} \approx 10^3 \text{kg.m}^{-3}$

Réseau cubique face centrée : maille cubique, un atome sur chaque sommet et au milieu de chaque face. Coordinence de 12 (les atomes des faces et des sommets ont un rôle symétrique). Compacité : $\frac{\pi}{3\sqrt{2}}$, c'est la plus grande compacité atteignable par un cristal monoatomique d'après la conjecture de Kepler.

Sites interstitiels : on place des atomes plus petits au sein du réseau sans changer la structure. (4 sites octaédrique ou 8 tétraédrique dans une maille cubique face centrée)

MC2 Exemples de cristaux

Cristaux métalliques : ils sont ductiles et malléable (étirable et pliable) conducteur thermique et électrique et ont un éclat brillant.

Modèle : cations (réducteur) dans une mer d'électrons délocalisés et libres

Cristaux ioniques : solubles en solution électrolytes, mauvais conducteurs, cassant
Modèles : anions et cations alternés. Par exemple $NaCl$, les ions Cl forment un cubique face centré dont les sites octaédriques sont occupés par Na , et réciproquement, Na forme aussi un cfc. Pour CaF_2 , Ca^{2+} forme un cfc dont les sites tétraédriques sont occupés par F^- .

Cristaux covalents : très très solide, mauvais conducteur

Liaison covalente, très localisé, orienté, pas d'électrons libres, très forte ($100kJ.mol^{-1}$).
Exemple diamant, silicium, germanium (cubique face centré avec un site tétraédrique sur deux occupé).

Cristaux moléculaires : basse température de fusion

Liaison hydrogène et de Van der Waals.

Expérimentalement : ces structures se déduisent de l'ordre macroscopique des cristaux et de la diffraction aux rayons x.