

Cartes mentales de Physique-Chimie

PSI

P.E LEROY

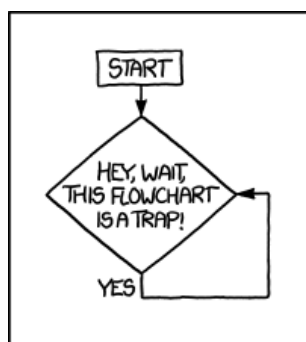
16 mars 2025

Résumé

Vous trouverez dans ce document l'ensemble des cartes mentales données en cours de Physique-Chimie durant la seconde année PSI, classés dans l'ordre de la progression du cours.

Bon courage !

PE LEROY



Cette œuvre est mise à disposition sous licence

Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions 3.0 non transposé



Pour voir une copie de cette licence, visitez

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>

ou écrivez à

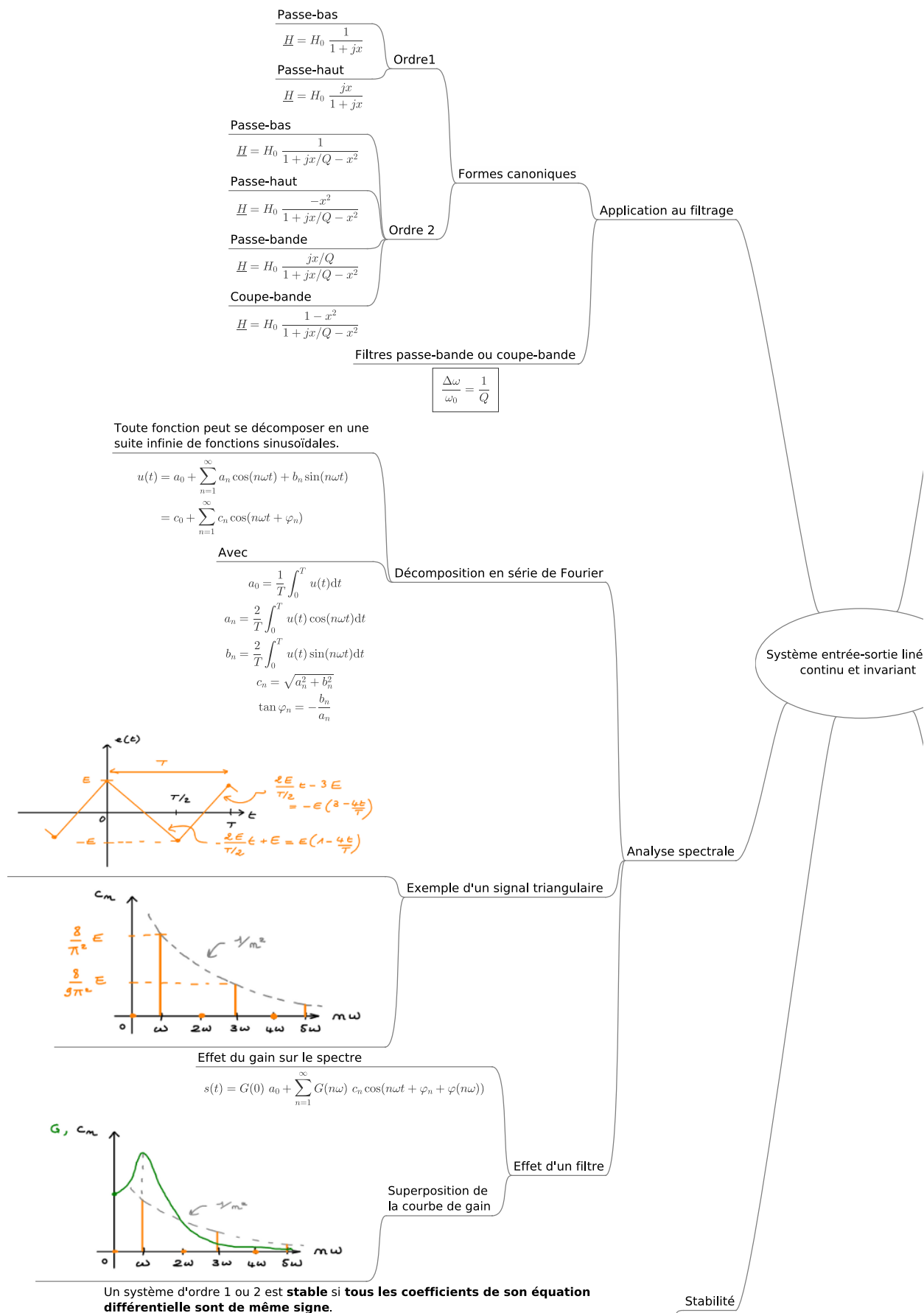
Creative Commons, PO Box 1866, Mountain View, CA 94042, USA.

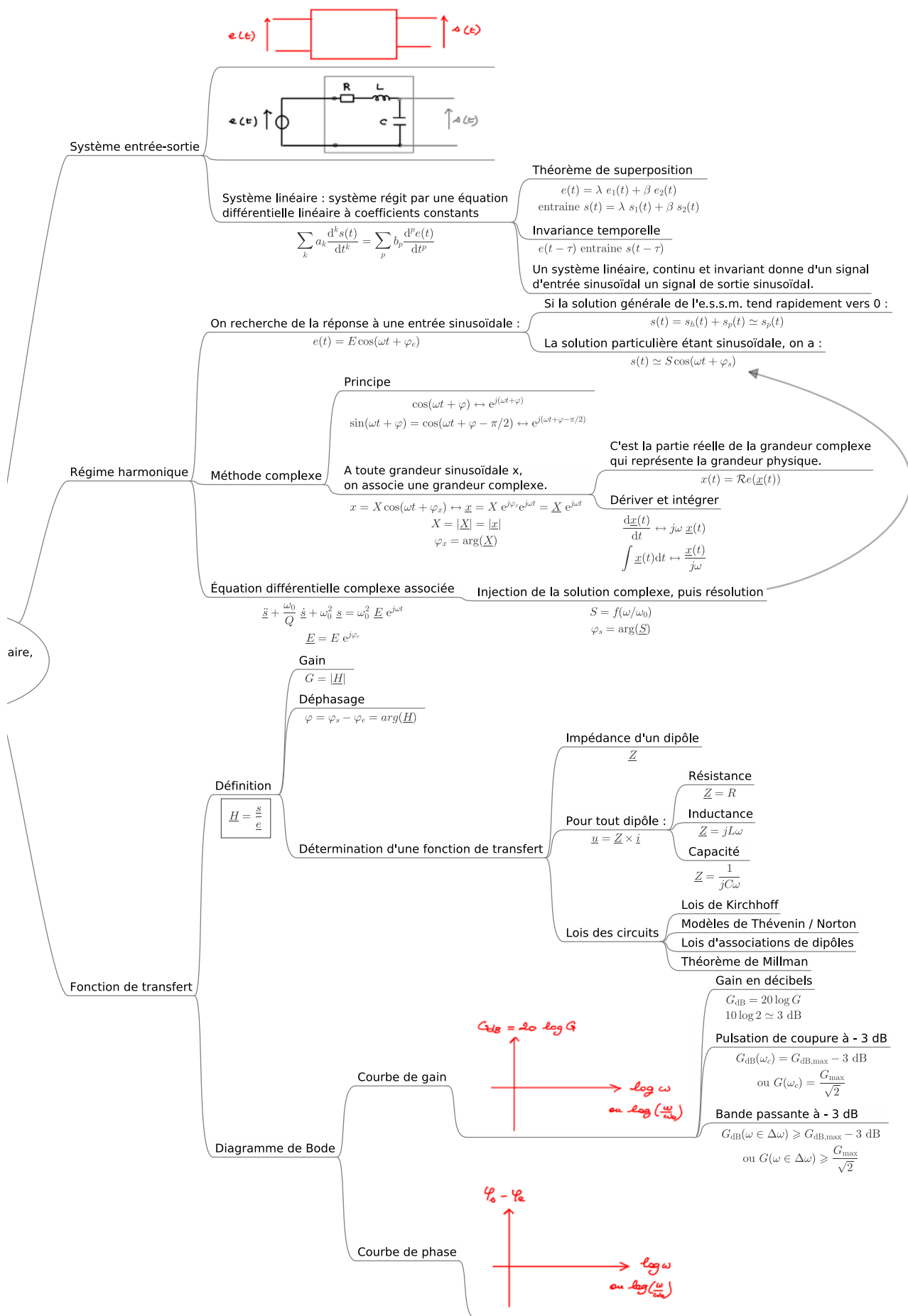
Table des matières

Physique	4
Électronique	4
EN1 - Stabilité des systèmes linéaires	4
EN2 - Rétroaction	5
EN3 - Oscillateurs	6
EN4 - Modulation - Démodulation	7
Phénomènes de transport	8
PT1 - Transport de charge	8
PT2 - Transfert thermique par conduction	9
PT3 - Diffusion de particules	10
PT4 - Fluides en écoulement	11
PT5 - Écoulements incompressibles et homogènes	12
Bilans macroscopiques	13
BM - Bilans macroscopiques	13
Électromagnétisme	14
EM1 - Champ électrique en régime stationnaire	14
EM2 - Lois locales du champ électrique en régime stationnaire	15
EM3 - Champ magnétique en régime stationnaire - Lois locales	16
EM4 - Électromagnétisme dans l'ARQS	17
EM5 - Milieux ferromagnétiques	18
Conversion de puissance	19
CP1 - Puissance électrique en régime sinusoïdal	19
CP2 - Le transformateur	20
CP3 - Contacteur électromagnétique en translation	21
CP4 - Machine synchrone	22
CP5 - Machine à courant continu	23
CP6 - Conversion électronique de puissance	24
Physique des ondes	25
PO1 - Phénomènes de propagation non dispersifs : équation de d'Alembert	25
PO2 - Ondes sonores dans les fluides	26
PO3 - Ondes électromagnétiques dans le vide	27
PO4 - Phénomènes de propagation linéaires : absorption et dispersion	28
PO5 - Interfaces entre deux milieux	29
Chimie	30
Thermodynamique des transformations physico-chimiques	30
TC1 - Application du premier principe à la transformation physico-chimique	30
TC2 - Application du second principe à la transformation physico-chimique	31
TC3 - Équilibres chimiques	32
TC4 - Procédés industriels continus : aspects cinétiques et thermodynamiques	33

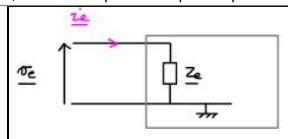
Électrochimie	34
EC1 - Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction	34
EC2 - Cinétique des réaction d'oxydoréduction	35
 Méthodes	 36
Équations différentielles usuelles	36

4

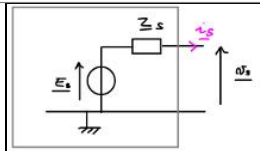




Vue de l'entrée, caractéristiques du dipôle équivalent au montage



Vue de la sortie, caractéristiques du générateur équivalent au montage



Impédances d'entrée et de sortie

Une forte impédance d'entrée et une faible impédance de sortie permettent des associations en cascade de plusieurs systèmes, sans transfert de puissance.

$$H_{\text{cascade}} = \prod_i H_i$$

Lors de l'association de deux systèmes, si l'impédance de sortie du premier et l'impédance d'entrée du second sont **conjuguées**, le transfert de puissance est maximal, on parle d'**adaptation d'impédance**.

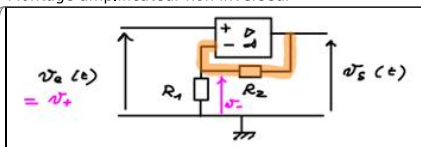
Montage amplificateur non inverseur

Relation entrée-sortie

$$v_s = \left(1 + \frac{R_2}{R_1}\right) v_e$$

Impédances d'entrée et de sortie

$$Z_e \rightarrow +\infty \text{ et } Z_s \rightarrow 0$$



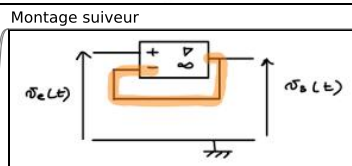
Montage suiveur

Relation entrée-sortie

$$v_s = v_e$$

Impédances d'entrée et de sortie

$$Z_e \rightarrow +\infty \text{ et } Z_s \rightarrow 0$$



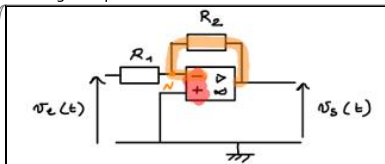
Montage amplificateur inverseur

Relation entrée-sortie

$$v_s = -\frac{R_2}{R_1} v_e$$

Impédances d'entrée et de sortie

$$Z_e = R_1 \text{ et } Z_s \rightarrow 0$$



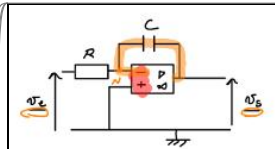
Montage intégrateur inverseur

Relation entrée-sortie

$$v_s = -\frac{1}{jRC\omega} v_e$$

Impédances d'entrée et de sortie

$$Z_e = R \text{ et } Z_s \rightarrow 0$$



Exemples en régime linéaire

Rétroa

En pratique, on ajoute une forte résistance en parallèle du condensateur.

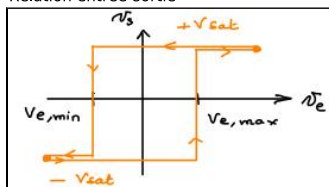
Saturation haute

Si $v_s = +V_{\text{sat}}$ (soit $\epsilon > 0$) alors $v_e > V_0 \frac{R_1 + R_2}{R_2} - V_{\text{sat}} \frac{R_1}{R_2} = V_{e,\text{min}}$

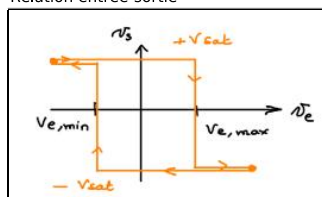
Saturation basse

Si $v_s = -V_{\text{sat}}$ (soit $\epsilon < 0$) alors $v_e < V_0 \frac{R_1 + R_2}{R_2} + V_{\text{sat}} \frac{R_1}{R_2} = V_{e,\text{max}}$

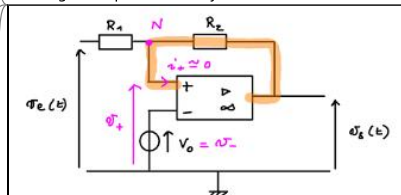
Relation entrée-sortie



Relation entrée-sortie

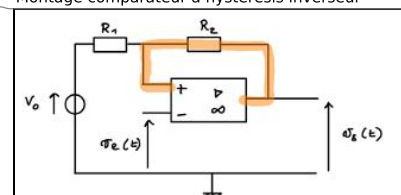


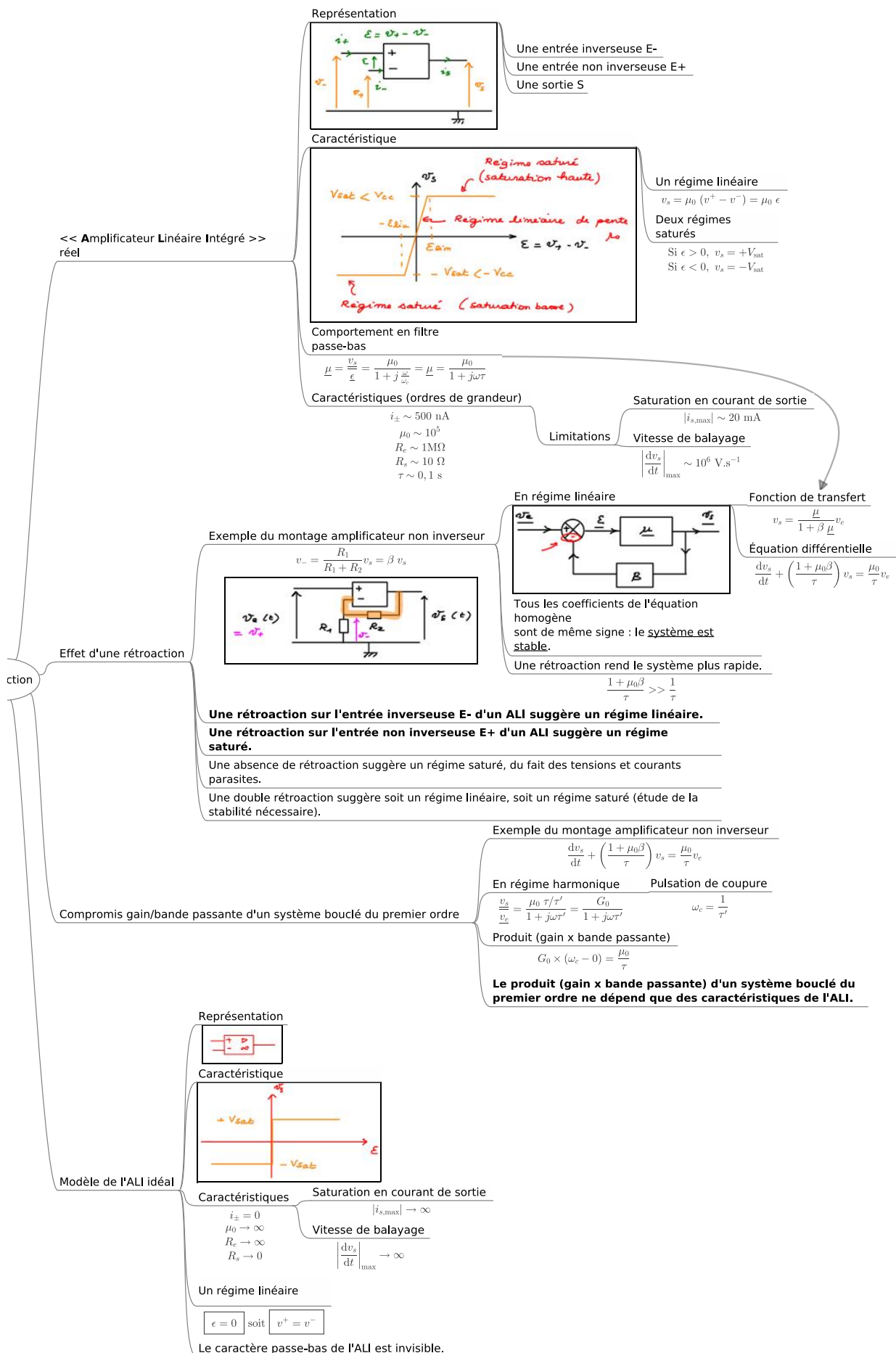
Montage comparateur à hystérésis non inverseur



Exemples en régime saturé

Montage comparateur à hystérésis inverseur





Existe pour une tension de sortie qui ne sature pas l'ALI

$$|s| \leq V_{\text{sat}} \text{ soit : } |e| \leq \frac{R_N}{R + R_N} V_{\text{sat}} \text{ et } |i_e| \leq \frac{1}{R + R_N} V_{\text{sat}}$$

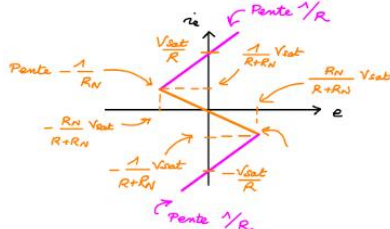
Régime linéaire

$$e = -R_N i_e$$

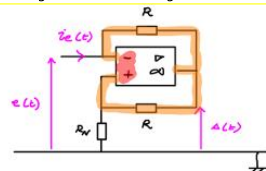
Régime saturé

$$e = R i_e \pm V_{\text{sat}}$$

Caractéristique

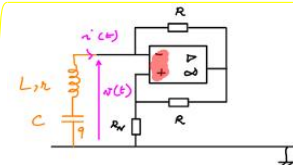


Montage à résistance négative



Exemple du circuit oscillant à résistance négative

Circuit oscillant à résistance négative



Les éventuelles oscillations qui démarrent sont amorties rapidement si

$$R_N < r$$

Les oscillations peuvent démarrent sur du bruit (amplification) si

$$R_N > r$$

Les oscillations sont **sinusoïdales** si

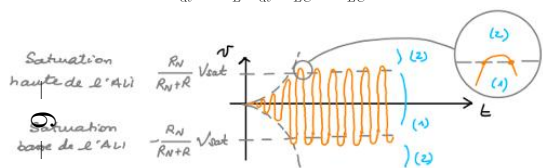
$$R_N = r$$

Cas du régime saturé (ALI saturé)

$$\frac{d^2 v}{dt^2} + \frac{r + R}{L} \frac{dv}{dt} + \frac{v}{LC} = \pm \frac{V_{\text{sat}}}{LC}$$

Équation différentielle

$$\frac{d^2 v}{dt^2} + \frac{r - R_N}{L} \frac{dv}{dt} + \frac{v}{LC} = 0$$

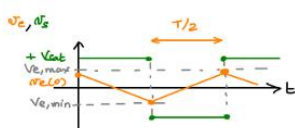


Oscillateurs de relaxation : système délivrant une grandeur qui bascule périodiquement entre deux états bien définis.

Analyse du comportement

$$\text{Si } v_s = +V_{\text{sat}} \text{ (tant que } \epsilon > 0) : v_e = -\frac{1}{RC} V_{\text{sat}} t + v_e(0)$$

$$\text{Si } v_s = -V_{\text{sat}} \text{ (dès lors que } \epsilon < 0) : v_e = \frac{1}{RC} V_{\text{sat}} t + v_e(0)$$



Détermination de la période (avec les pentes)

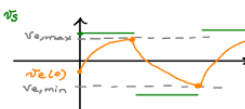
$$T = 4RC \frac{R}{R_2}$$

On obtient l'association d'un signal triangulaire et d'un signal créneau.

Analyse du comportement

$$\text{Si } v_s = +V_{\text{sat}} \text{ (tant que } \epsilon > 0) : v_e = V_{\text{sat}} + Ri_e = V_{\text{sat}} - RC \frac{dv_e}{dt}$$

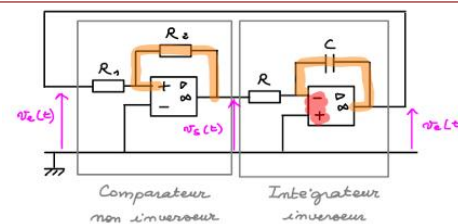
$$\text{Si } v_s = -V_{\text{sat}} \text{ (dès lors que } \epsilon < 0) : v_e = -V_{\text{sat}} + Ri_e = -V_{\text{sat}} - RC \frac{dv_e}{dt}$$



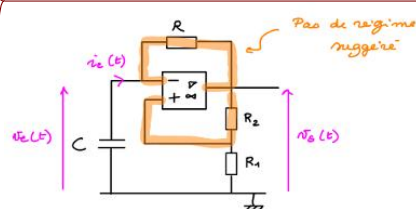
Détermination de la période (avec les conditions aux limites)

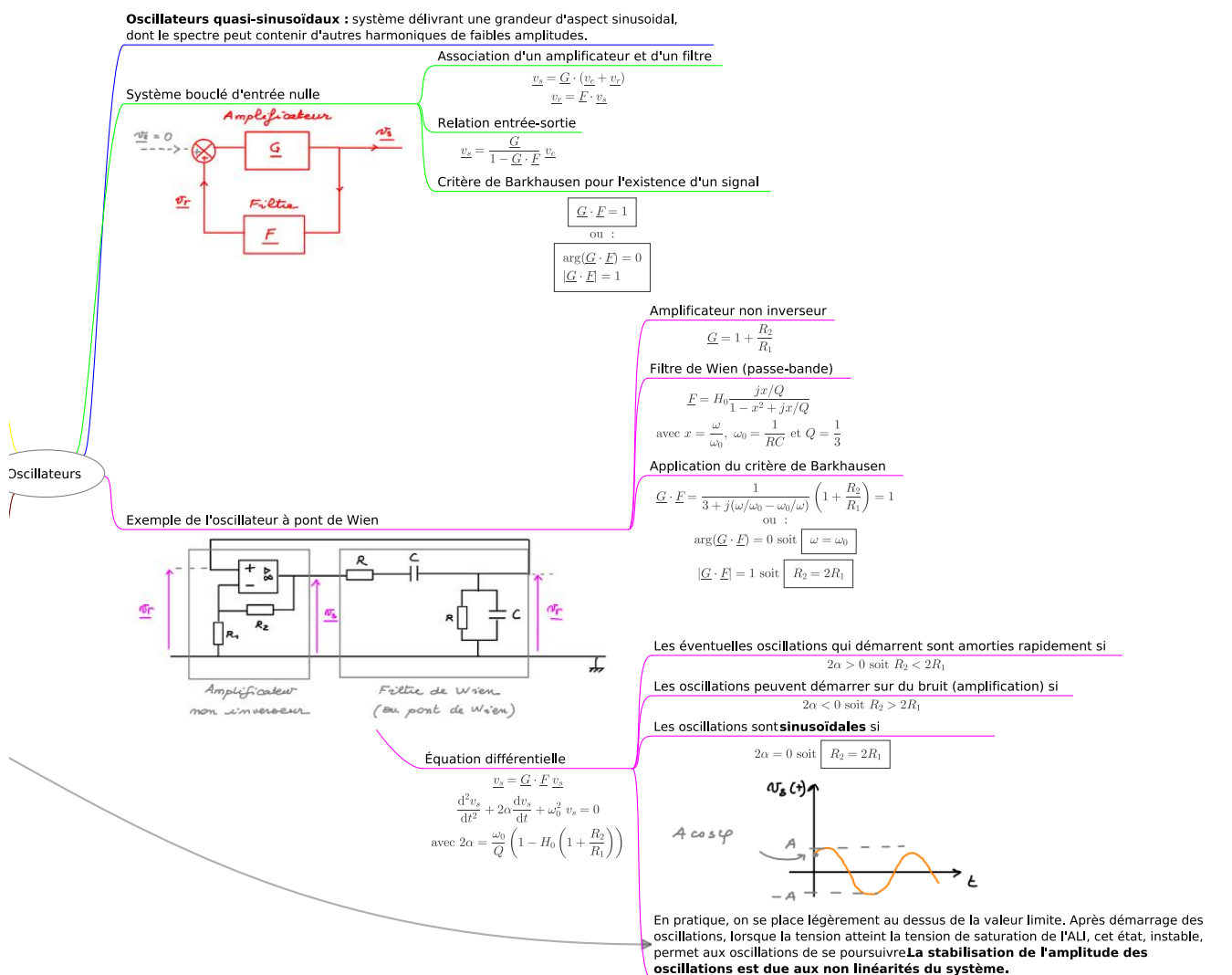
$$T = 2RC \ln \left(\frac{1 + \frac{R_1}{R_1 + R_2}}{1 - \frac{R_1}{R_1 + R_2}} \right)$$

Exemple de l'association d'un intégrateur et d'un comparateur à hystérésis

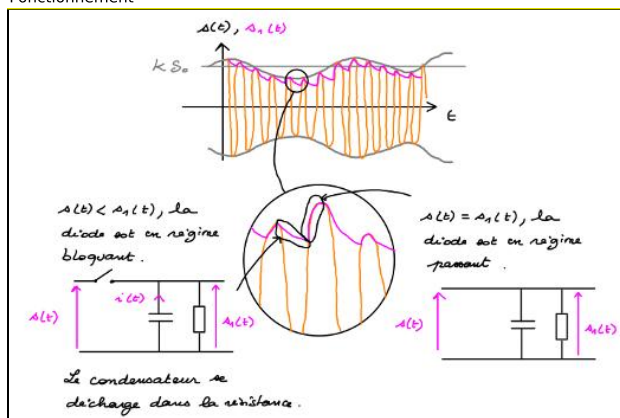


Exemple du multivibrateur astable

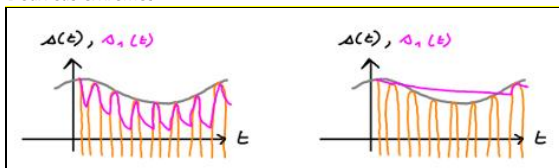




Fonctionnement



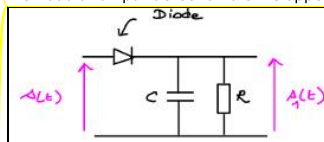
Deux cas extrêmes



Critère de choix
 $T_p \ll RC \ll T_m$

Il s'agit de récupérer le **signal modulant**.

Démodulation par détection d'enveloppe



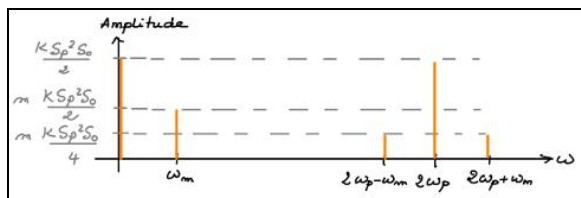
La démodulation d'amplitude

Modulation
Démodulation

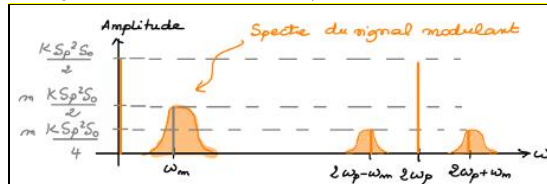
On multiplie le signal modulé **par la porteuse, de même phase**.

$$s_1(t) = s(t) \times S_p \cos(\omega_p t + \varphi_p)$$

$$= \frac{K^2 S_p^2 S_0}{2} (1 + \cos(2\omega_p t + 2\varphi_p)) + m \cos(\omega_m t + \varphi_m) + \frac{m}{2} (\cos((2\omega_p + \omega_m)t + 2\varphi_p + \varphi_m) + \cos((2\omega_p - \omega_m)t + 2\varphi_p - \varphi_m))$$

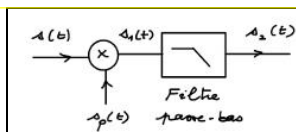


Si le signal modulant a une extension spectrale :



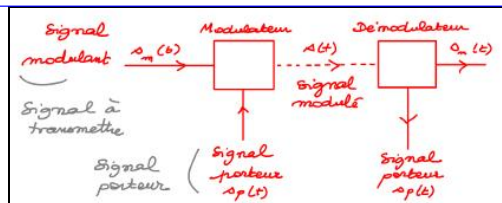
On utilise alors un **filtre passe-bas** pour récupérer le signal modulant.

Démodulation synchrone

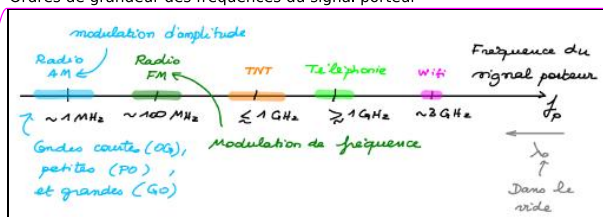


Pour différencier plusieurs signaux émis en même temps, il est nécessaire de les << marquer >>, c'est l'un des objectifs de la << modulation >>.

La **modulation** d'un **signal porteur** consiste à moduler à tout instant l'un de ses paramètres (amplitude, fréquence ou phase) à l'aide d'un **signal modulant**. On obtient un **signal modulé**.



Ordres de grandeur des fréquences du signal porteur



On module l'**amplitude d'un signal porteur sinusoïdal** par un signal modulant décalé :

$$s(t) = K \times s_p(t) \times (S_0 + s_m(t))$$

le gain

$$K$$

le signal porteur

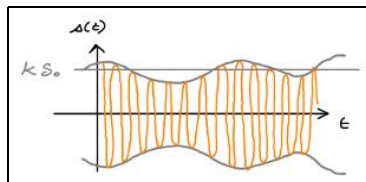
$$s_p(t) = S_p \cos(\omega_p t + \varphi_p)$$

Taux de modulation

$$m = \frac{s_{m, \max}}{S_0}$$

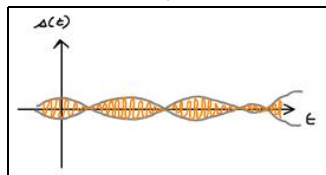
Le signal modulant est contenu dans l'enveloppe

$$m \leq 1$$



sauf en cas de **surmodulation**.

$$m > 1$$

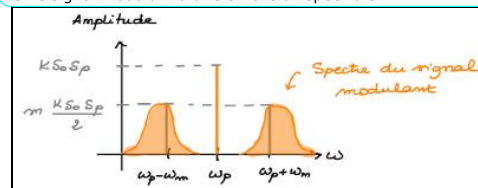
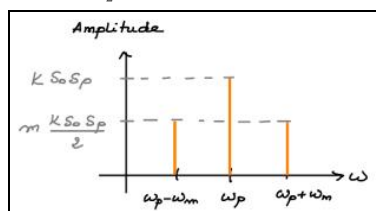


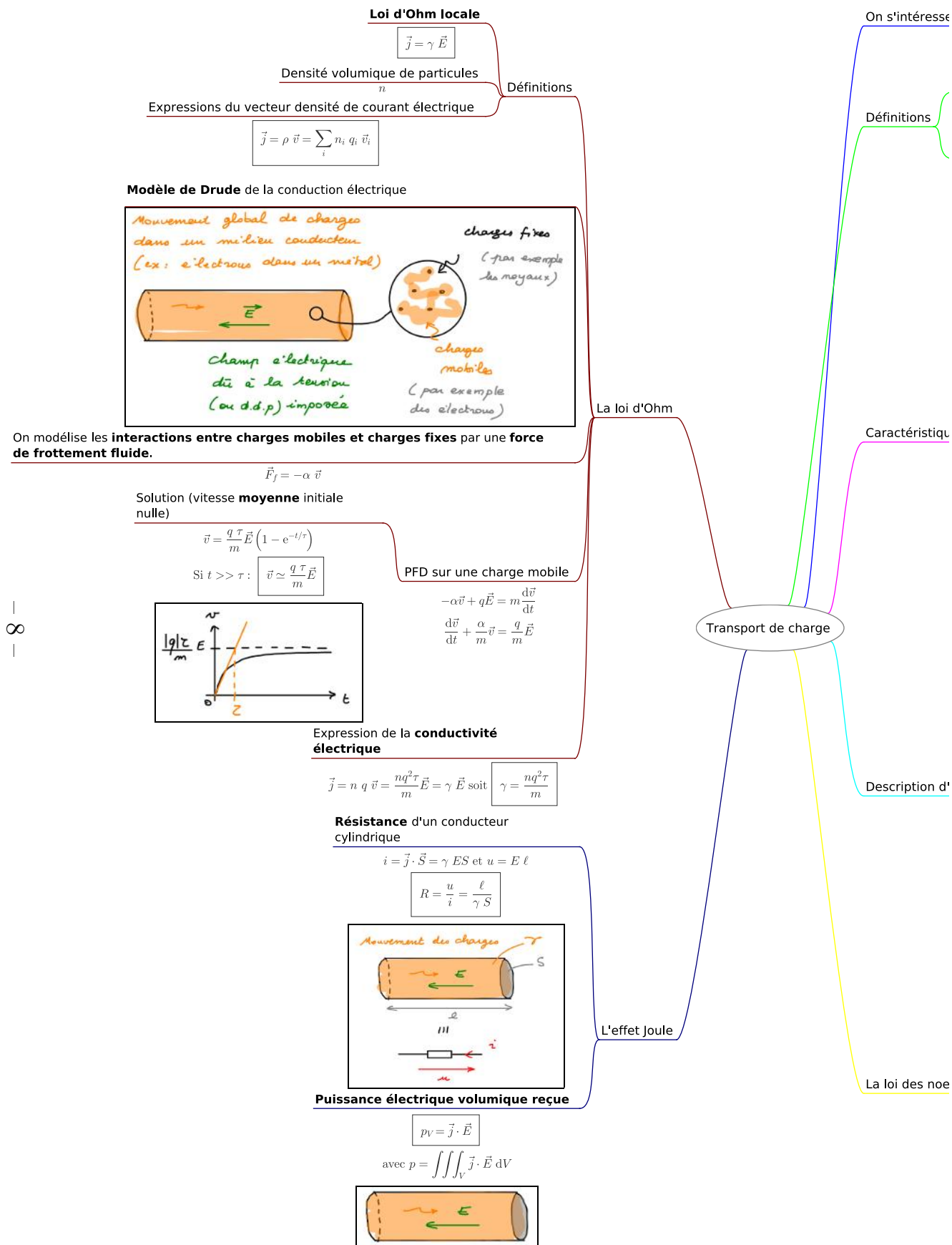
Spectre d'un signal modulé en amplitude par un signal modulant sinusoïdal

$$s(t) = K \times (S_0 + S_m \cos(\omega_m t + \varphi_m)) \times S_p \cos(\omega_p t + \varphi_p)$$

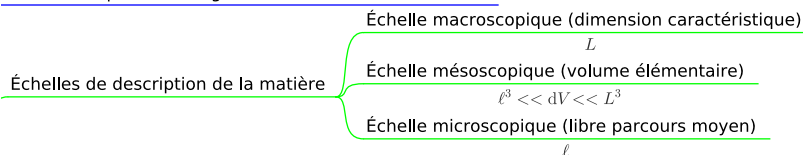
$$= K S_0 S_p \cos(\omega_p t + \varphi_p) + m \frac{K S_0 S_p}{2} (\cos((\omega_p + \omega_m)t + \varphi_p + \varphi_m) + \cos((\omega_p - \omega_m)t + \varphi_p - \varphi_m))$$

Si le signal modulant a une extension spectrale :





ici au transport de charges dans un milieu conducteur.

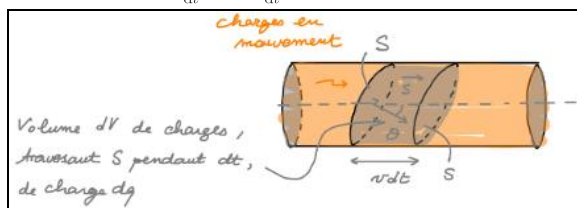


Densité volumique de charge

$$\rho = \frac{dq}{dV}$$

Courant électrique

$$i = \frac{dq}{dt} = \frac{\rho v dt S \cos \theta}{dt} = \rho \vec{v} \cdot \vec{S} = \vec{j} \cdot \vec{S}$$



Vecteur densité de courant électrique

$$\vec{j} = \rho \vec{v}$$

Courant électrique

$$i = \int_S \vec{j} \cdot d\vec{S}$$

Champ uniforme

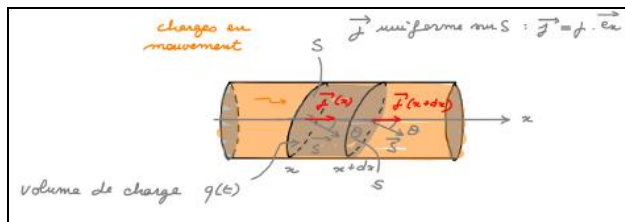
$$i = \vec{j} \cdot \vec{S}$$

des d'un mouvement de charges

Bilan de charge

$$\frac{q(t+dt) - q(t)}{dt} = \vec{j}(x) \cdot \vec{S} - \vec{j}(x+dx) \cdot \vec{S}$$

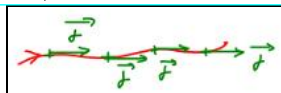
$$\frac{\rho(t+dt) - \rho(t)}{dt} = - \frac{j(x+dx) - j(x)}{dx}$$



Équation de conservation de la charge

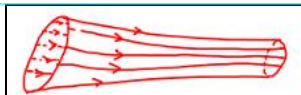
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0$$

Une **ligne de courant** est une courbe **tangente** en tout point et à tout instant au vecteur densité de courant électrique.



un mouvement de charges

Un **tube de courant** est la surface engendrée par les lignes de courant **s'appuyant sur un contour fermé choisi arbitrairement**.



Régime stationnaire

$$\frac{\partial}{\partial t} \equiv 0$$

En régime stationnaire

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \text{ soit } \text{div} \vec{j} = 0$$

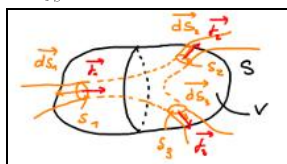
Le **flux** du vecteur densité de courant électrique à travers toute surface fermée est donc nul. On dit que le vecteur densité de courant électrique est à **flux conservatif**.

$$\oint_S \vec{j} \cdot d\vec{S} = \iiint_V \text{div} \vec{j} dV = 0$$

On retrouve la loi des noeuds.

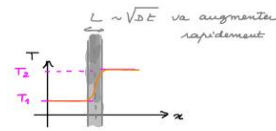
On retrouve la loi des noeuds.

$$i_{\text{total}} = \oint_S \vec{j} \cdot d\vec{S} = 0 \text{ soit } -i_1 + i_2 + i_3 = 0$$



Le contact thermique parfait **entre deux solides** entraîne rapidement la **continuité de la température et du vecteur densité de courant thermique**.

$$\begin{aligned} T(x_c^-) &= T(x_c^+) \\ \vec{j}_Q(x_c^-) &= \vec{j}_Q(x_c^+) \end{aligned}$$



Le contact avec un **thermostat** impose la température à l'**interface**.

$$T(x_c) = T_0$$

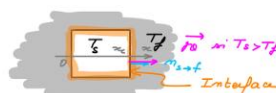


Ces lois sont aussi valables pour le contact d'un solide avec un fluide non brassé.

À l'interface entre un **solide et un fluide brassé**, la température peut être **discontinue**. Le **vecteur densité de courant thermique est continu** et donné par la relation de Newton ou **loi des échanges conducto-convectifs**.

$$T(x_c^-) \neq T(x_c^+)$$

$$\vec{j}_Q(x_c^-) = \vec{j}_Q(x_c^+) = h(T_s - T_f) \vec{n}_{s \rightarrow f}$$



Le coefficient conducto-convectif augmente avec le brassage (mouvements du fluide).
 $h > 0$

Contact avec une paroi calorifugée

$$\vec{j}_Q(x_c) = \vec{0}$$



En régime stationnaire

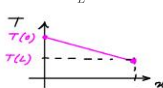
$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \text{ soit } \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$$

Intégration

$$\frac{\partial T}{\partial x} = Cte$$

Profil de température

$$T = -\frac{T(0) - T(L)}{L}x + T(0)$$



Bilan d'énergie interne sur un volume élémentaire

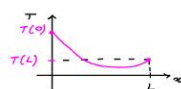
$$\frac{dU}{dt} = \mu c \frac{\partial T}{\partial t} S dx = j_Q(x)S - j_Q(x+dx)S - h(T(x) - T_a) dS_{ext}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{2h}{\lambda R} T = -\frac{2h}{\lambda R} T_a$$

$$\text{puis on pose } \frac{1}{\ell^2} = \frac{2h}{\lambda R}$$

Profil de température

$$T = T_a + (T(0) - T_a) \text{ch}(x/\ell) + \frac{(T(L) - T_a) - (T(0) - T_a) \text{ch}(L/\ell)}{\text{sh}(L/\ell)} \text{sh}(x/\ell)$$



Le flux thermique se conserve.

$$\frac{dU}{dt} = 0 \text{ et } \rho_{intres} = 0 \text{ soit } \phi_{Q,entrant} = \phi_{Q,sortant}$$

Expression du flux thermique

$$\phi_Q = j_Q S = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} S = \frac{\lambda S}{L} (T(0) - T(L))$$

Analogie électrique

$$\phi_Q = \frac{T(0) - T(L)}{R_{th}} \equiv i = \frac{V_1 - V_2}{R}$$

Résistance thermique

$$R_{th} = \frac{L}{\lambda S}$$

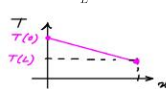
Lois d'association

$$\text{En série : } R_{th,eq} = \sum_i R_{th,i}$$

$$\text{En dérivation : } \frac{1}{R_{th,eq}} = \sum_i \frac{1}{R_{th,i}}$$

Profil de température dans le cas unidirectionnel

$$T = -\frac{T(0) - T(L)}{L}x + T(0)$$



Cas particulier du régime stationnaire, sans terme source

Contact solide-solide

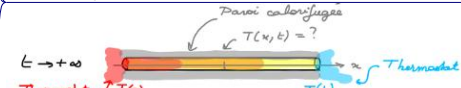
Conditions aux limites

Contact solide-fluide

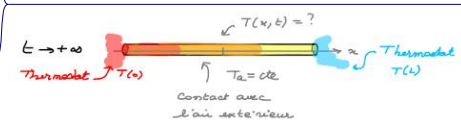
Diffusion 1

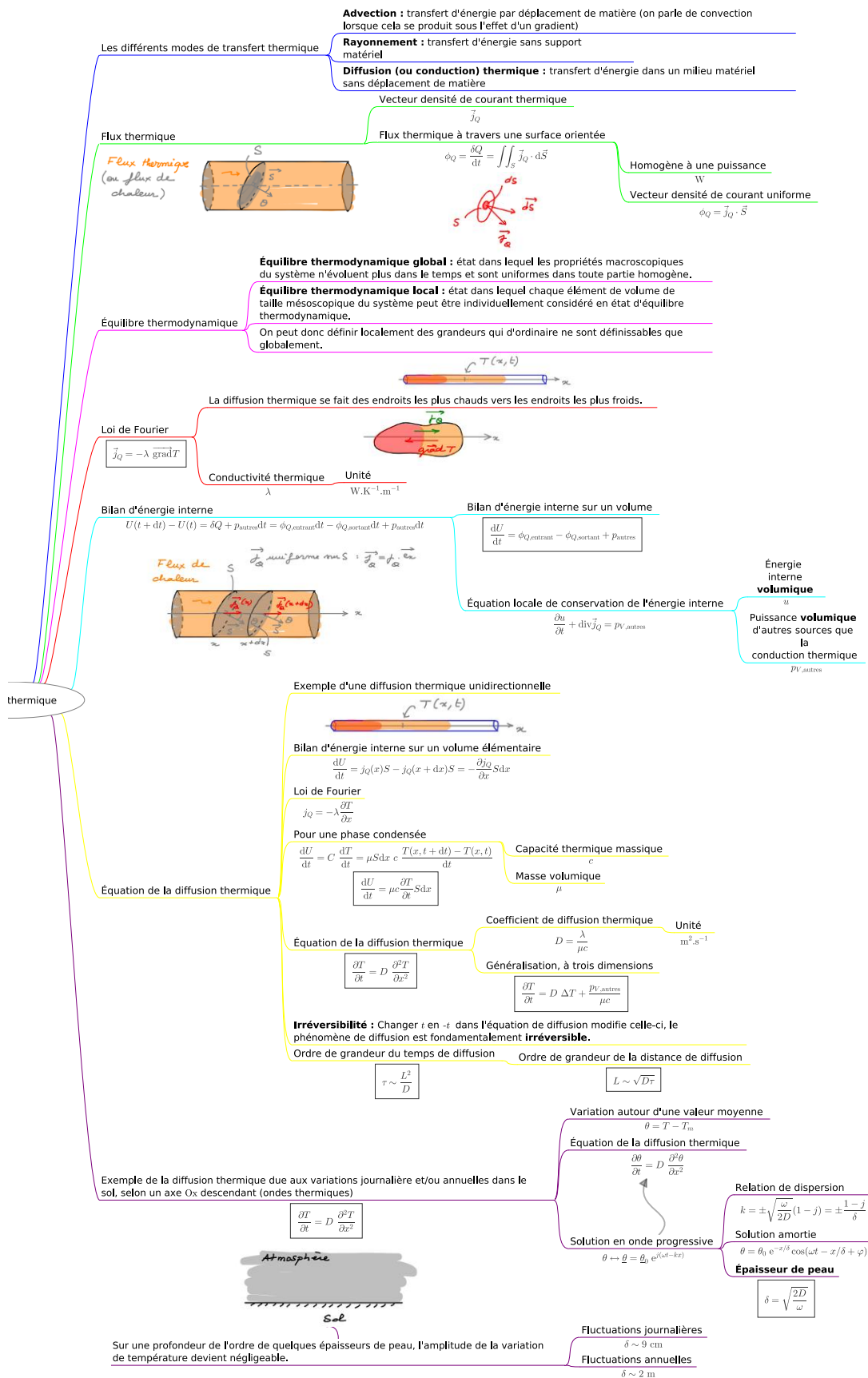
Exemples

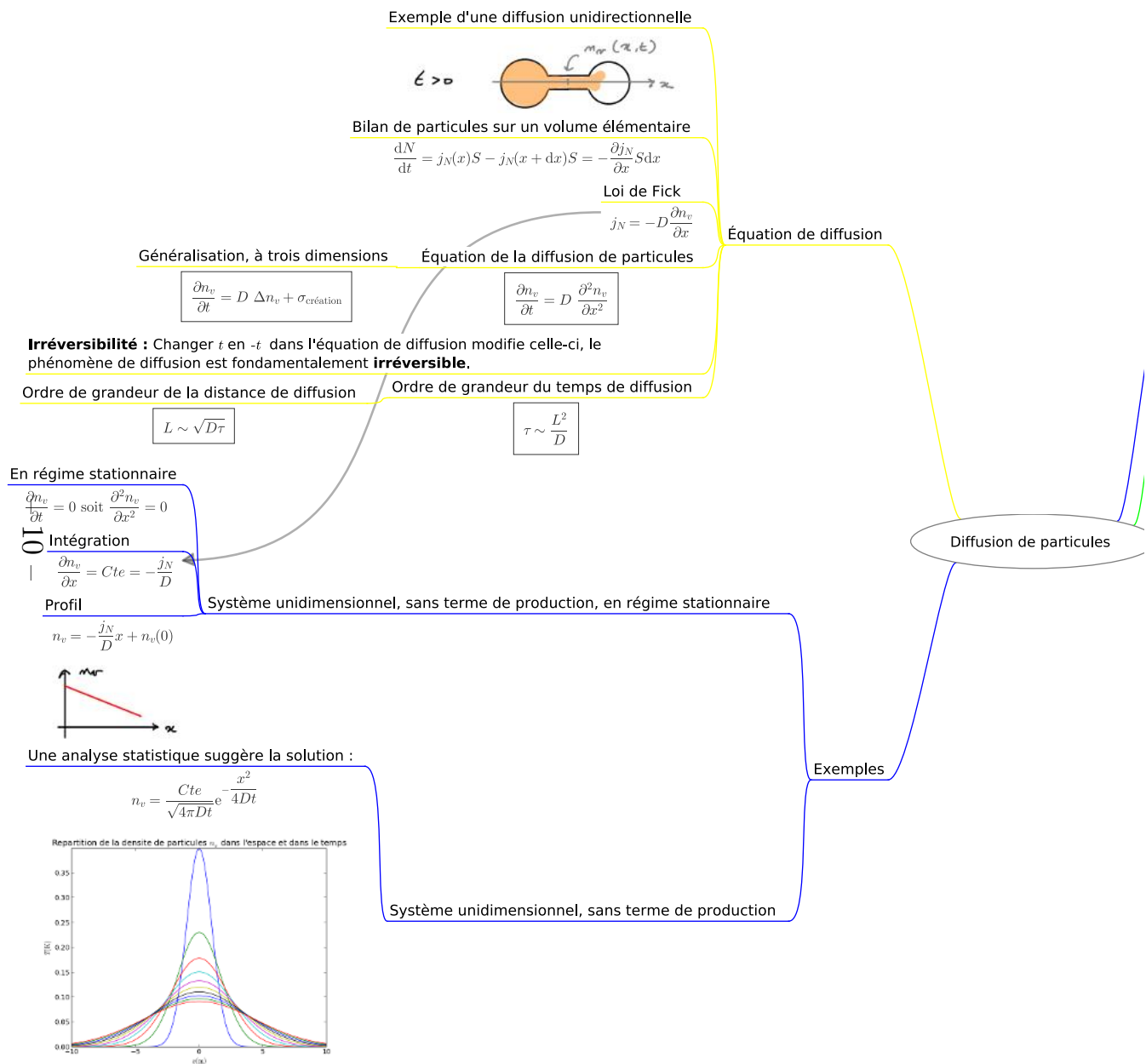
Barre calorifugée en contact avec deux thermostats



Barre en contact avec l'air et deux thermostats



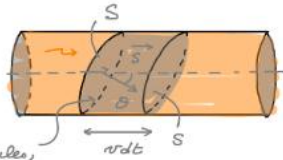




Les différents modes de transfert de masse

Advection : déplacement de matière (on parle de convection lorsque cela se produit sous l'effet d'un gradient)**Diffusion de particules** : migration de matière tendant à uniformiser les concentrations

Flux de particules

*Particules en mouvement*Volume dV de particules, traversant S pendant dt 

Vecteur densité de flux de particules

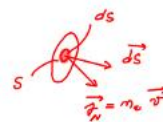
Densité volumique de particules

$$\vec{j}_N = n_v \vec{v}$$

$$n_v$$

Flux de particules à travers une surface orientée

$$\phi_N = \frac{\delta N}{dt} = \iint_S \vec{j}_N \cdot d\vec{S}$$



Vecteur densité de flux uniforme

$$\phi_N = \vec{j}_N \cdot \vec{S}$$

La diffusion thermique se fait des endroits les plus concentrés vers les endroits les moins concentrés.

Loi de Fick

$$\vec{j}_N = -D \overrightarrow{\text{grad}} n_v$$

Coefficient de diffusion de particules

$$D$$

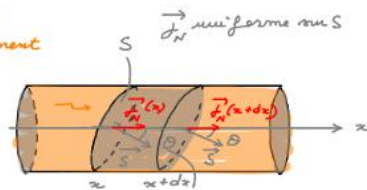
Unité

$$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$



Bilan de particules

$$N(t+dt) - N(t) = \phi_{N,\text{entrant}} dt - \phi_{N,\text{sortant}} dt + \Sigma_{\text{création}} dt$$

Particules en mouvement

Taux de création de particules par unité de temps

$$\Sigma_{\text{création}}$$

Bilan de particules sur un volume

$$\frac{dN}{dt} = \phi_{N,\text{entrant}} - \phi_{N,\text{sortant}} + \Sigma_{\text{création}}$$

Équation locale de conservation de la matière

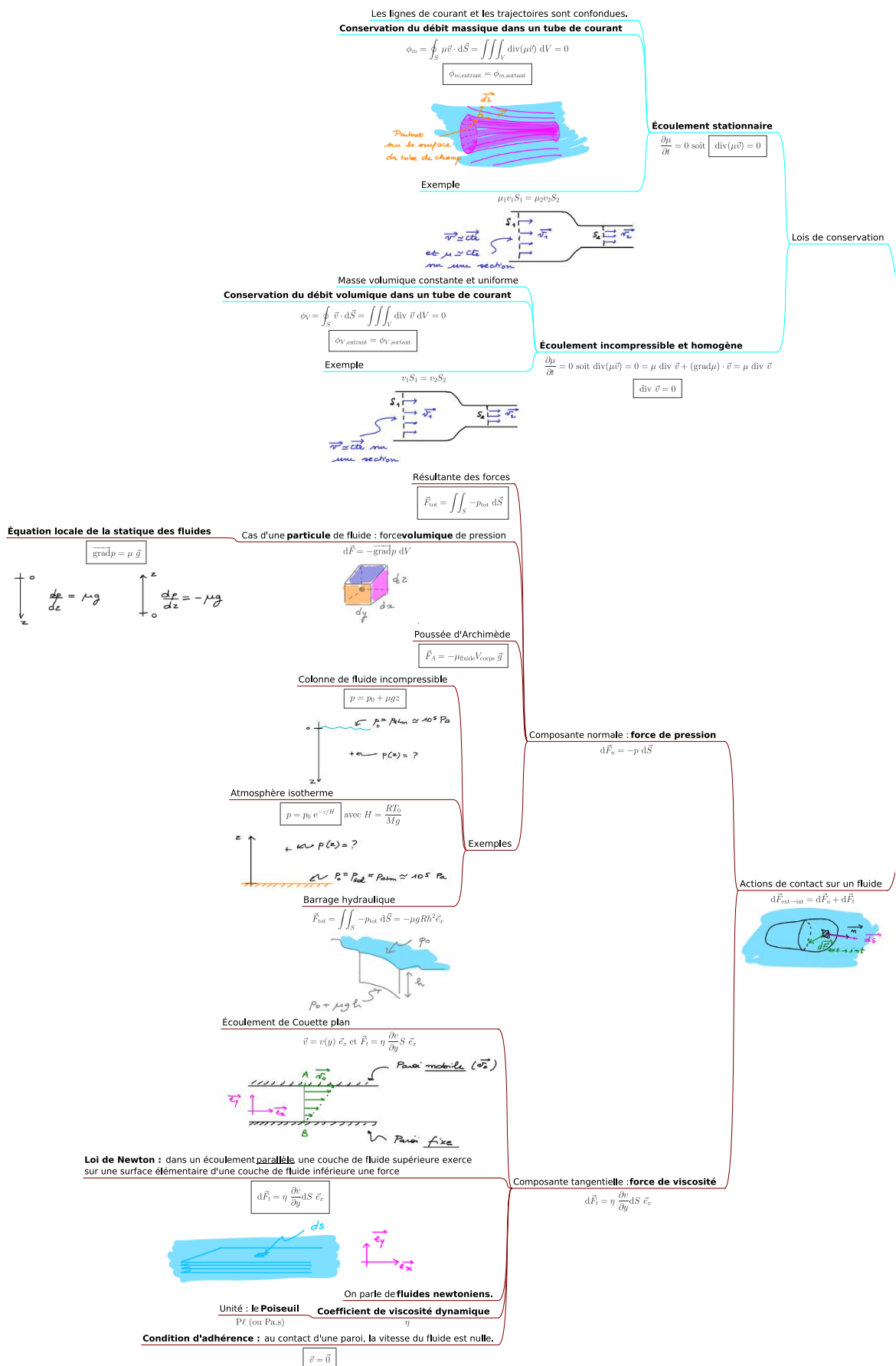
$$\frac{\partial n_v}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_N = \sigma_{\text{création}}$$

Densité volumique de particules

$$n_v$$

Taux de création de particules par unité de temps **et de volume**

$$\sigma_{\text{création}}$$



Fluides en écoulement

Modélisation d'un fluide

Un fluide est un milieu matériel **continu, déformable, et qui peut s'écouler**.

Une **particule de fluide** est de **taille mésoscopique**, soit grande à l'échelle microscopique et petite à l'échelle macroscopique.

$$l^3 \ll dV \ll L^3$$

Typiquement

$$dV \sim 1 \mu m^3$$

Masse volumique

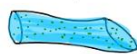
$$\mu = \frac{dm}{dV}$$

Description du mouvement d'un fluide

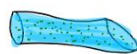


Description lagrangienne : on suit le mouvement de chaque particule P de fluide.

$$\vec{A} \quad t = t_1 :$$



$$\vec{A} \quad t = t_2 :$$



Description eulérienne : on étudie les caractéristiques des particules qui passent en chaque point M de fluide.

$$\vec{A} \quad t = t_1 :$$



$$\vec{A} \quad t = t_2 :$$



Accélération d'une particule de fluide

$$\vec{a} = \frac{D\vec{v}}{dt} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \text{grad}) \cdot \vec{v}$$

Dérivée particulaire

Une **ligne de courant** est une courbe tangente en chacun de ses points et à tout instant au vecteur vitesse.

$$\vec{A} \quad t = t_1 :$$



$$\vec{A} \quad t = t_2 :$$

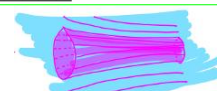


↑ Lignes de courant

Au cours du temps, une trajectoire se forme alors qu'une ligne de courant se déforme.



Un **tube de courant** est une surface engendrée par les lignes de courant s'appuyant sur un contour fermé choisi arbitrairement

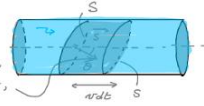


Débit massique

$$\phi_m = \frac{dm}{dt} = \mu \, v \, dt \, S \cos \theta = \mu \vec{v} \cdot \vec{S}$$

Fluide en mouvement

Volumen dV de fluide, traversant S pendant dt, de masse dm



Vecteur densité de flux massique

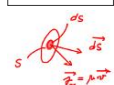
$$\vec{j}_m = \mu \vec{v}$$

Flux massique ou débit massique

$$\phi_m = \iint_S \vec{j}_m \cdot d\vec{S}$$

Champ uniforme

$$\phi_m = \vec{j}_m \cdot \vec{S}$$



Bilan de masse

$$-\frac{dm}{dt} = \phi_m \text{ soit } -\frac{d}{dt} \iiint_V \mu dV = \oint_S \mu \vec{v} \cdot d\vec{S} = \iiint_V \text{div}(\mu \vec{v}) dV$$



Équation locale de conservation de la masse

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} + \text{div}(\mu \vec{v}) = 0$$

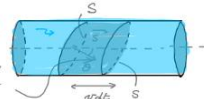
Caractéristiques du mouvement d'un fluide

Débit volumique

$$\phi_V = \frac{dV}{dt} = \frac{v \, dt \, S \cos \theta}{dt} = \vec{v} \cdot \vec{S}$$

Fluide en mouvement

Volumen dV de fluide, traversant S pendant dt

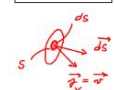


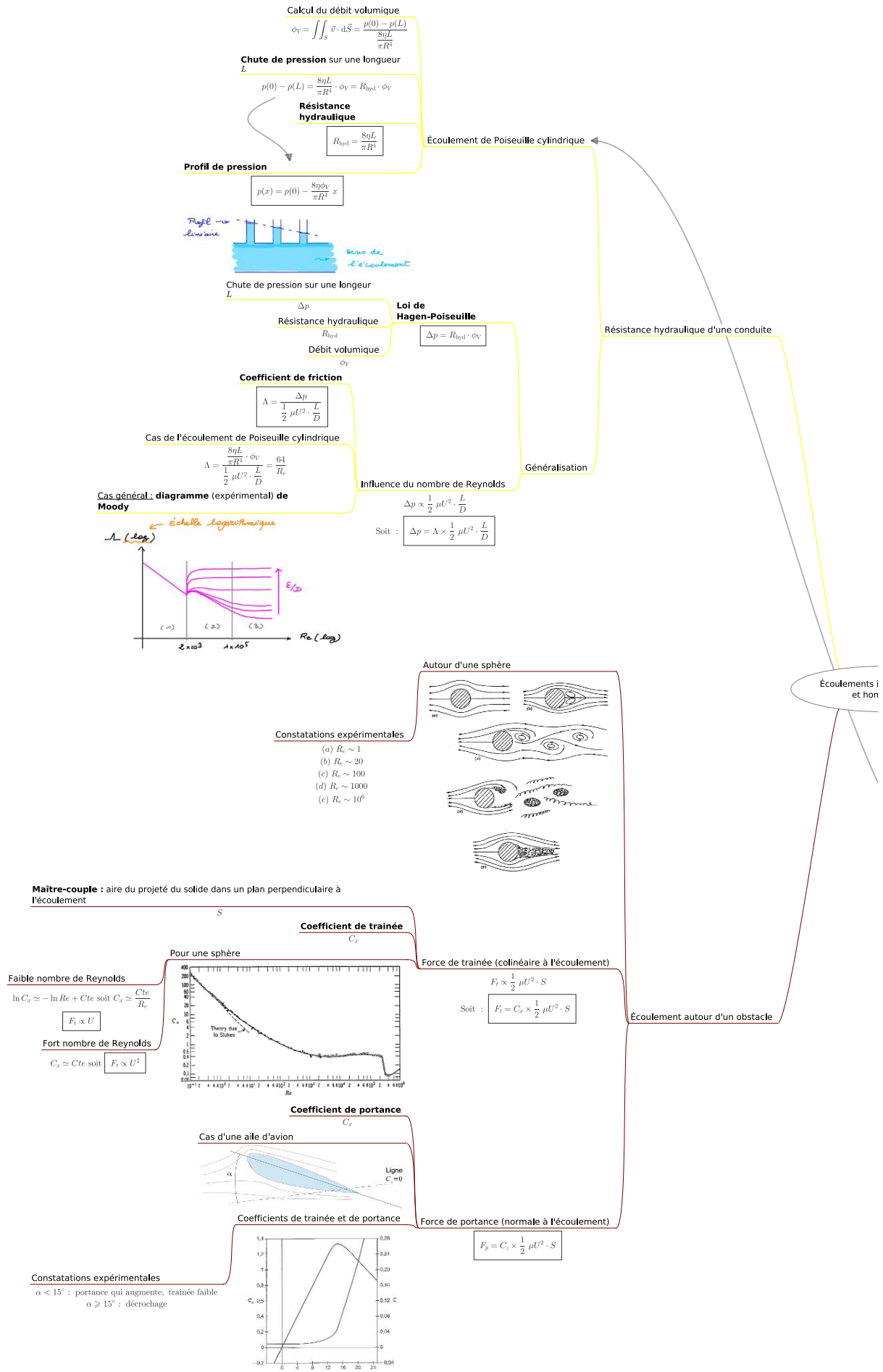
Flux volumique ou débit volumique

$$\phi_V = \iint_S \vec{v} \cdot d\vec{S}$$

Champ uniforme

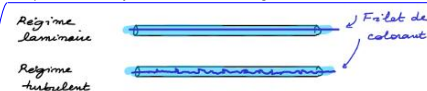
$$\phi_V = \vec{v} \cdot \vec{S}$$





La viscosité d'un fluide est responsable de nombreux phénomènes.

L'expérience de Reynolds (1883) : deux régimes d'écoulement



Un écoulement est **laminaire** si les lignes de courant sont localement parallèles entre elles à tout instant.

Régime laminaire Régime turbulent
~ 2000 $\rightarrow R_e$

Introduction du **nombre de Reynolds**, sans dimension :

$$R_e = \frac{\rho U D}{\eta}$$

Masse volumique du fluide ρ
Diamètre de la conduite D
Viscosité dynamique η

Vitesse débitante à travers la section S de la conduite (vitesse caractéristique de l'écoulement)

$$U = \frac{\phi_v}{S} = \frac{\iint_S \vec{v} \cdot d\vec{S}}{\iint_S dS}$$

Débit convectif de quantité de mouvement (sens de l'écoulement)

Vecteur densité de courant convectif de quantité de mouvement

$$\vec{\phi}_{p,conv} = \iint_S (\mu v_x) \vec{v} dS'$$

$$\vec{j}_{p,conv} = (\mu v_x) \vec{v}$$

Débit diffusif de quantité de mouvement (normal au sens de l'écoulement)

Viscosité cinématique

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Vecteur densité de courant diffusif de quantité de mouvement

$$\vec{\phi}_{p,diff} = \iint_S -\nu \text{grad}(\mu v_x) dS$$

$$\vec{j}_{p,diff} = -\nu \text{grad}(\mu v_x)$$

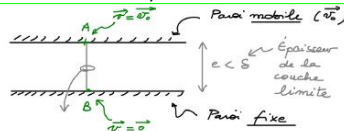
Nombre de Reynolds

$$\frac{j_{p,conv}}{j_{p,diff}} \sim \frac{\rho U D}{\eta} = R_e$$

Le nombre de Reynolds caractérise la prédominance du transport convectif ou diffusif de quantité de mouvement.

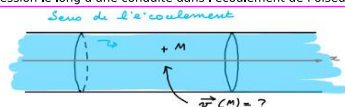
$R_e \gg 1$: convection dominante
 $R_e \ll 1$: diffusion dominante

Une interprétation du nombre de Reynolds dans l'écoulement de Couette plan



incompressibles
nogènes

La chute de pression le long d'une conduite dans l'écoulement de Poiseuille cylindrique



Écoulement laminaire

$$\vec{v} = v(r, x) \vec{e}_x$$

Écoulement **incompressible et homogène**

$$\text{div} \vec{v} = 0 \text{ soit } \frac{\partial v}{\partial x} = 0$$

Caractéristiques de la vitesse

$$\vec{v} = v(r) \vec{e}_x$$

Bilan de quantité de mouvement sur un cylindre de fluide

$$\vec{F}_{pression} + \vec{F}_{viscosité} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{0}$$

$$(p(0) - p(L))\pi r^2 + \eta \frac{\partial v}{\partial r} 2\pi r L = 0$$

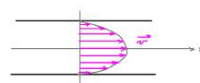
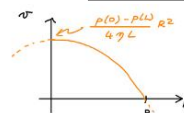
$$\frac{\partial v}{\partial r} = -\frac{p(0) - p(L)}{2\eta L} r \text{ soit } v = -\frac{p(0) - p(L)}{4\eta L} r^2 + C_1 r$$

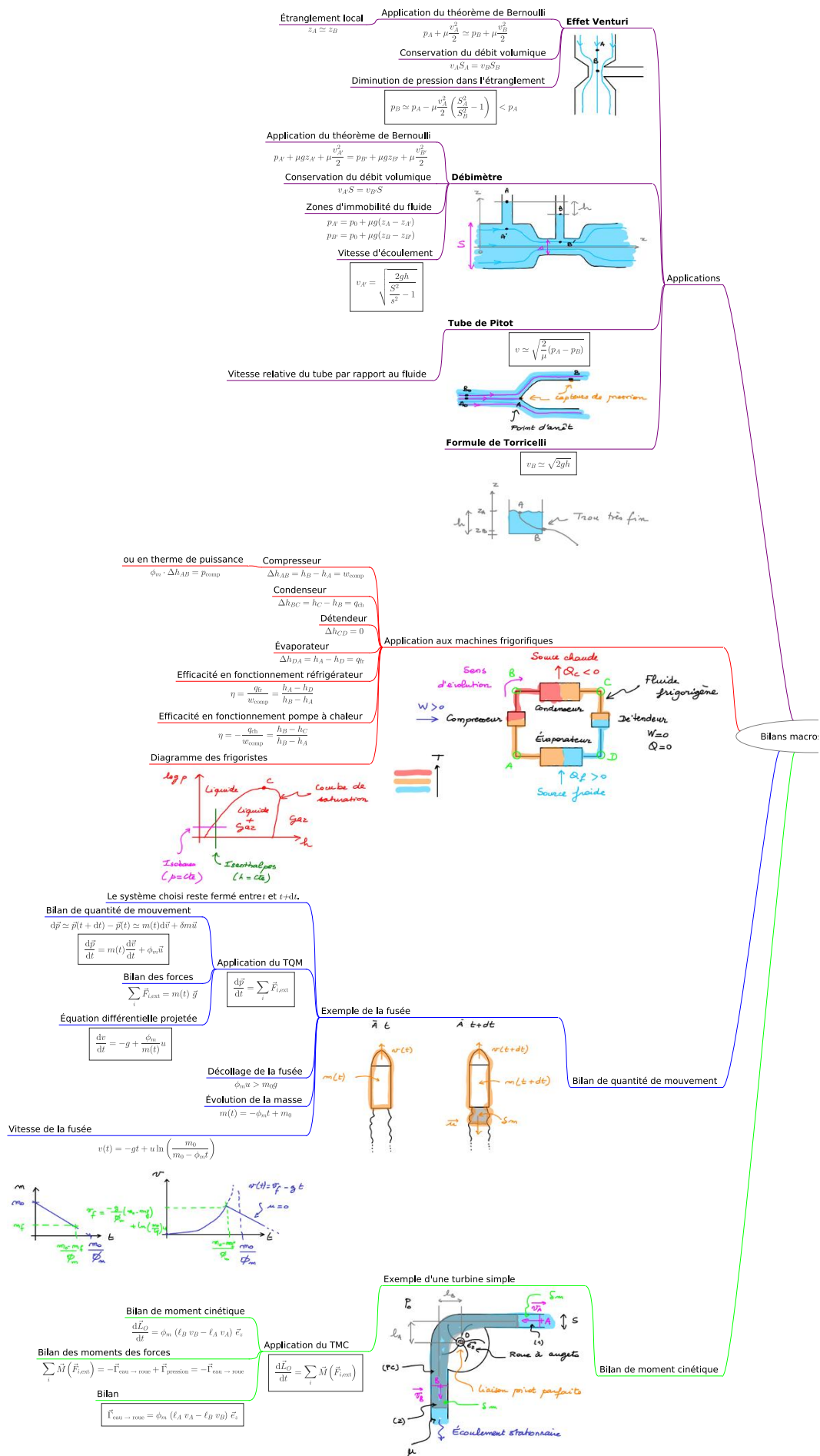
Sens de l'écoulement

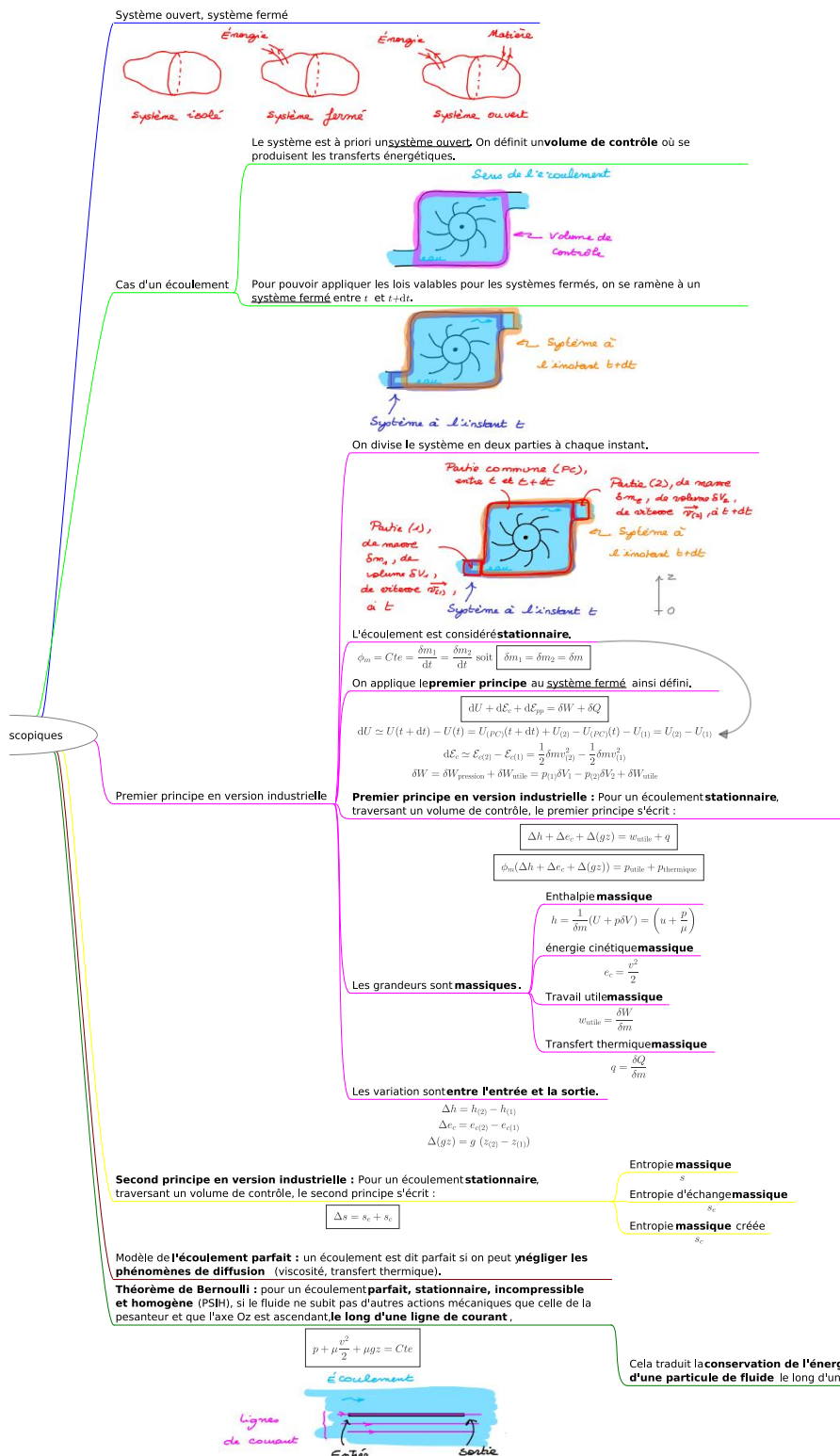


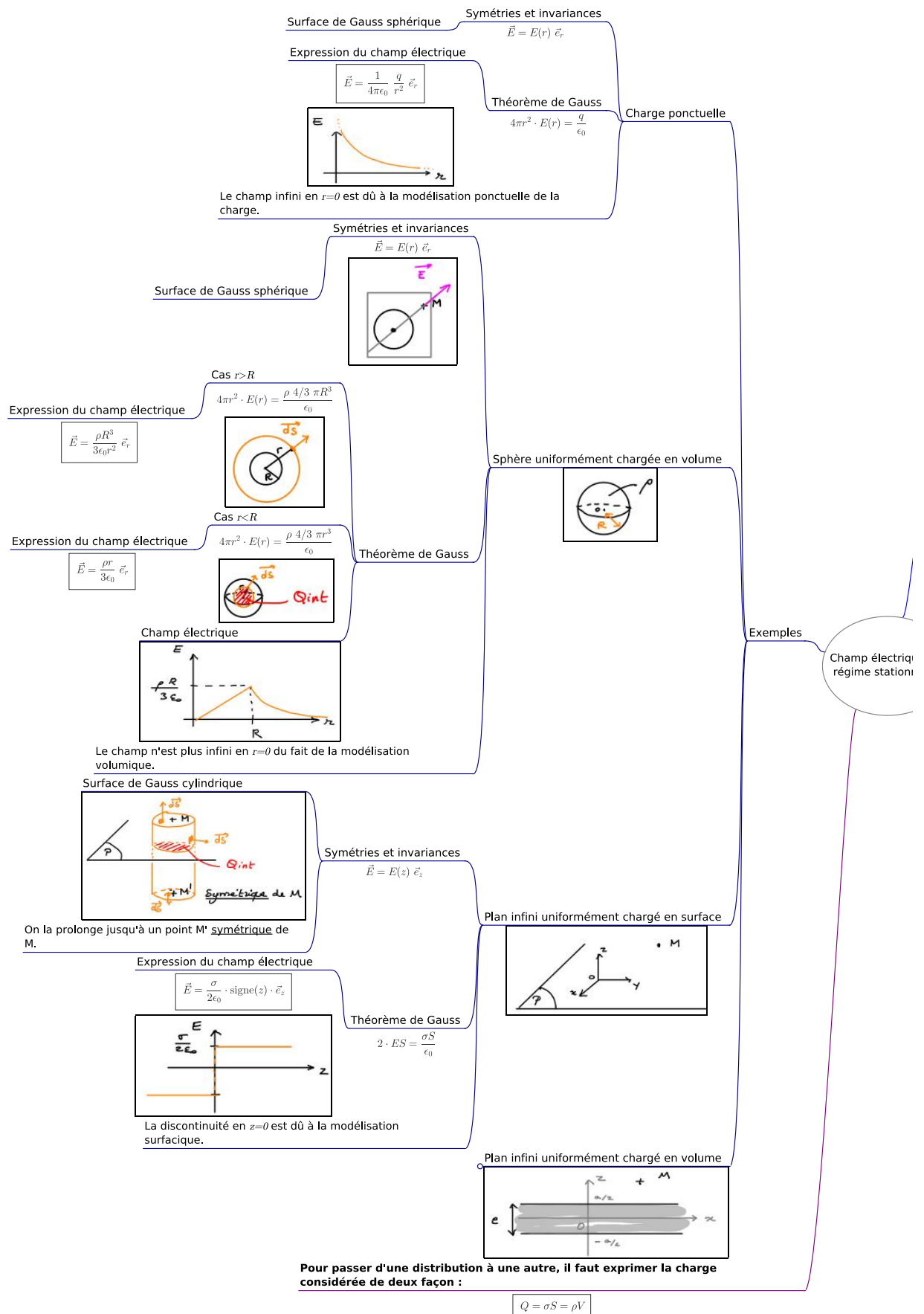
Profil de vitesse

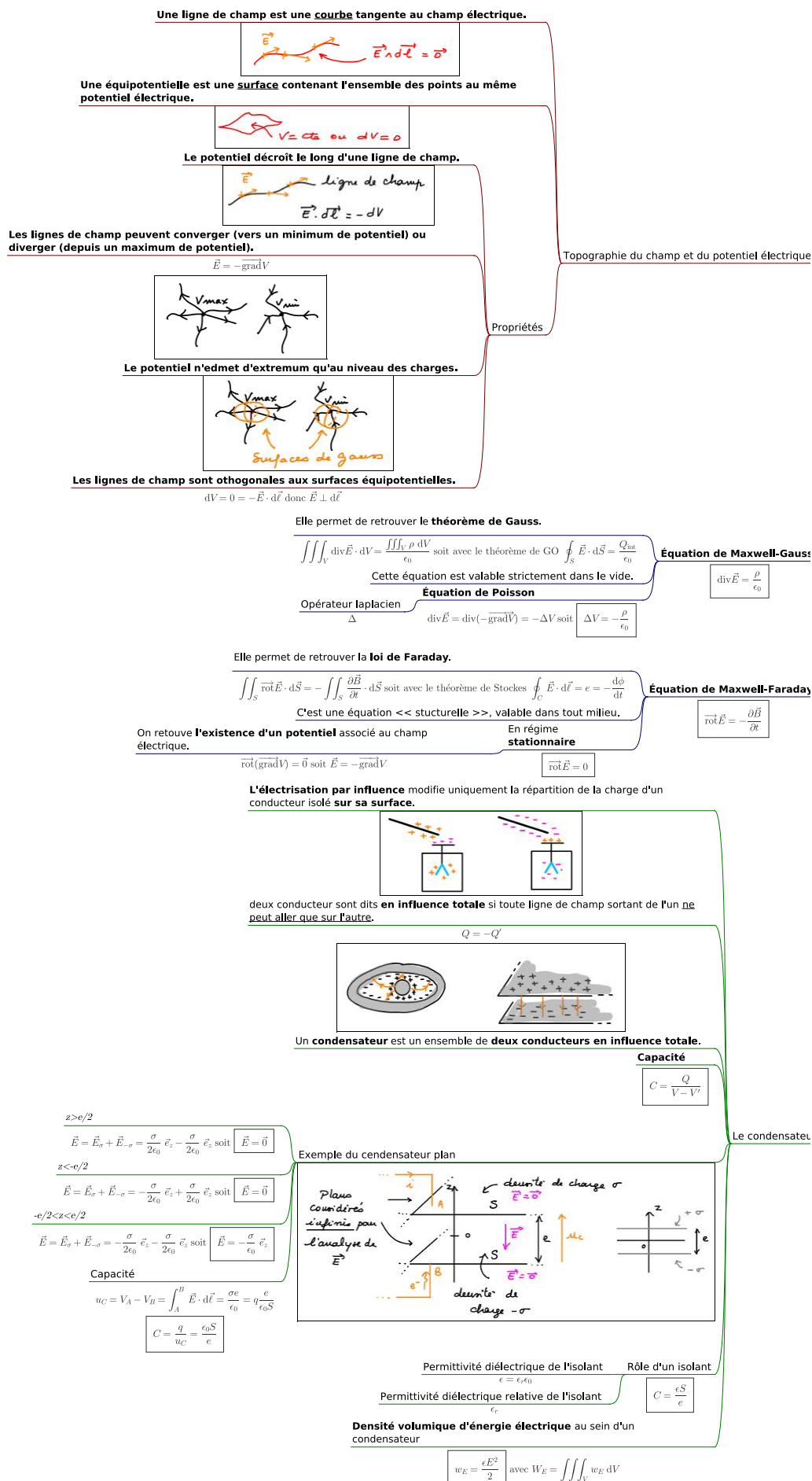
$$v(r=R) = 0 \text{ soit } v = -\frac{p(0) - p(L)}{4\eta L} (r^2 - R^2)$$

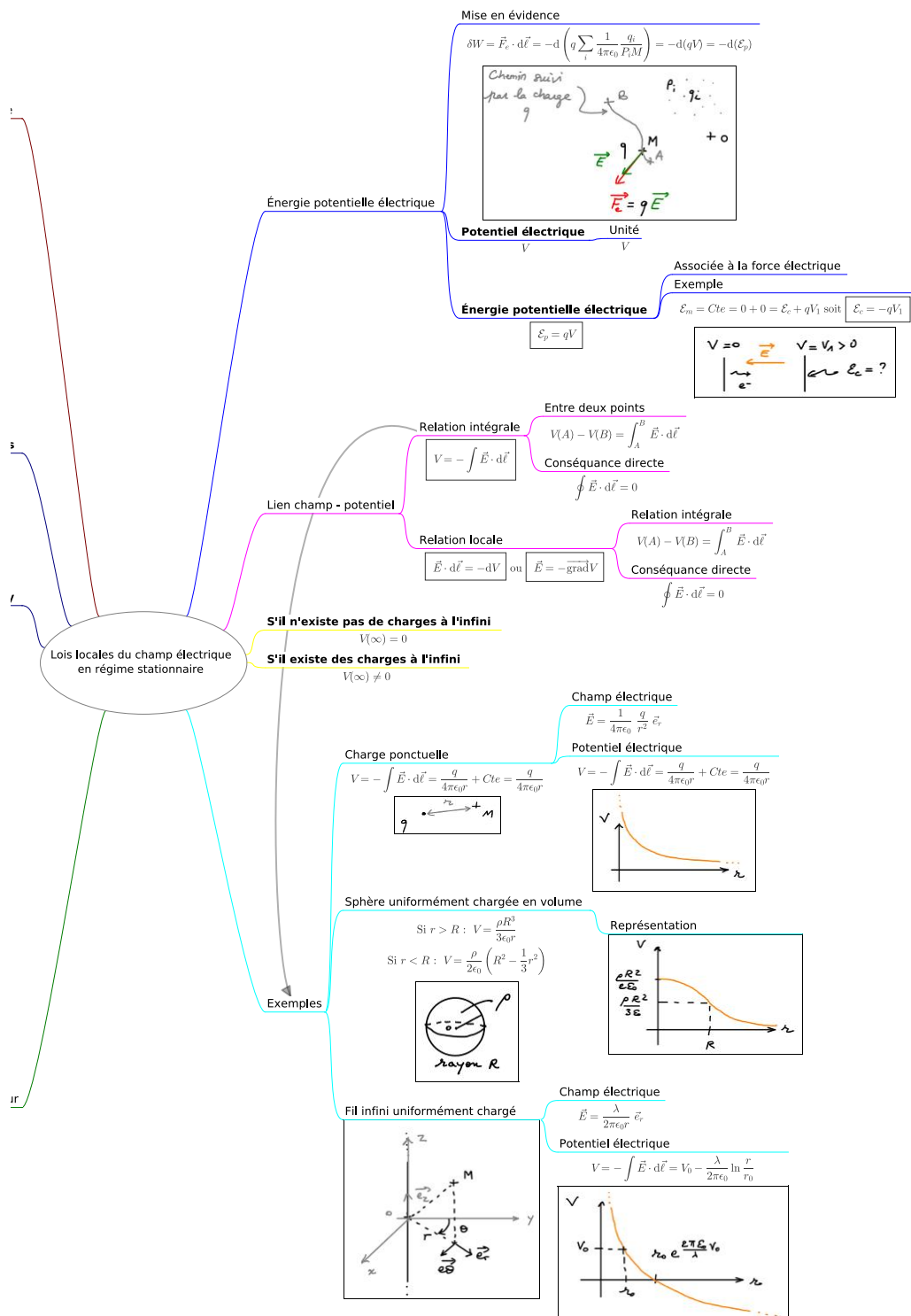


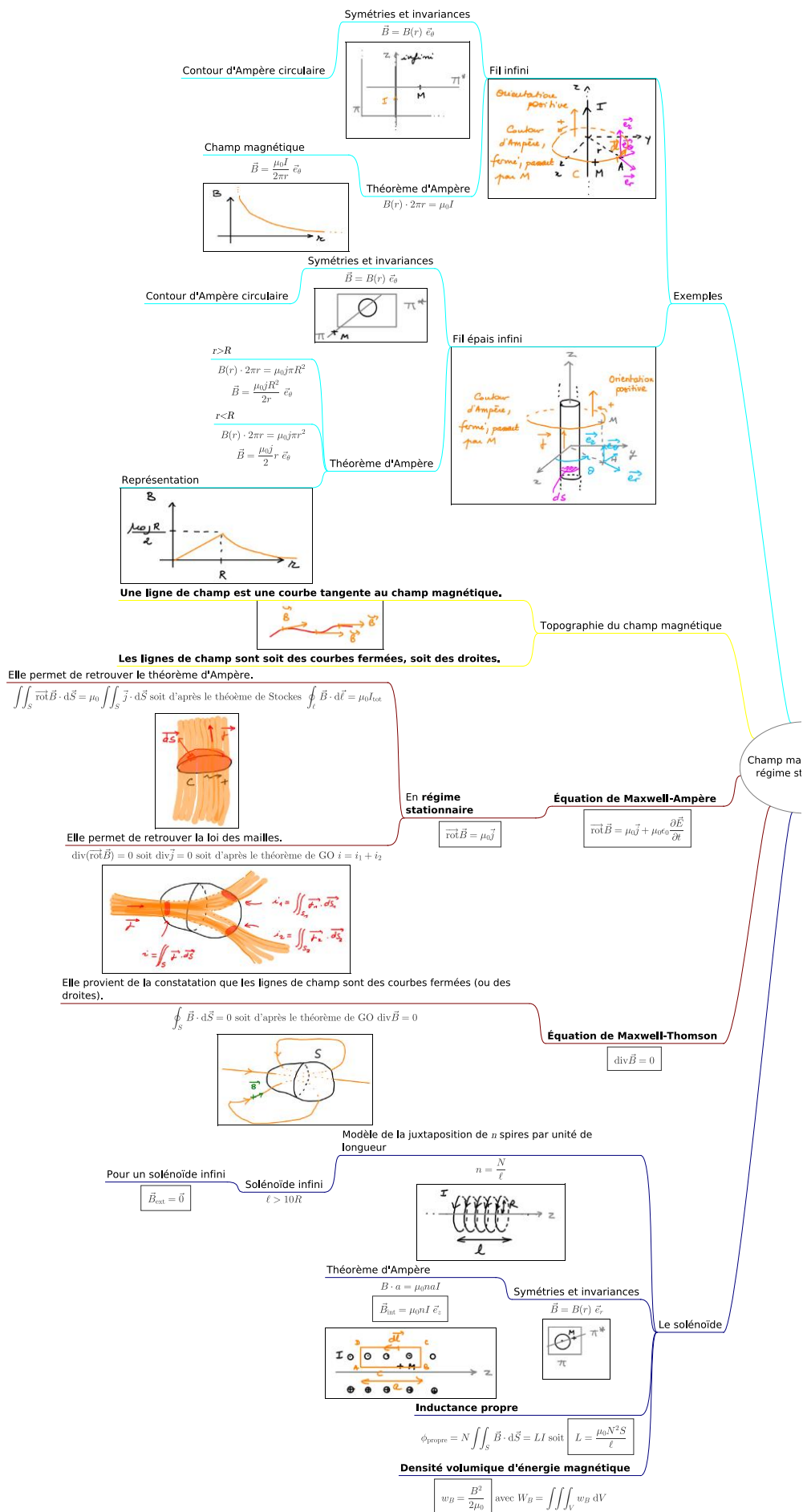


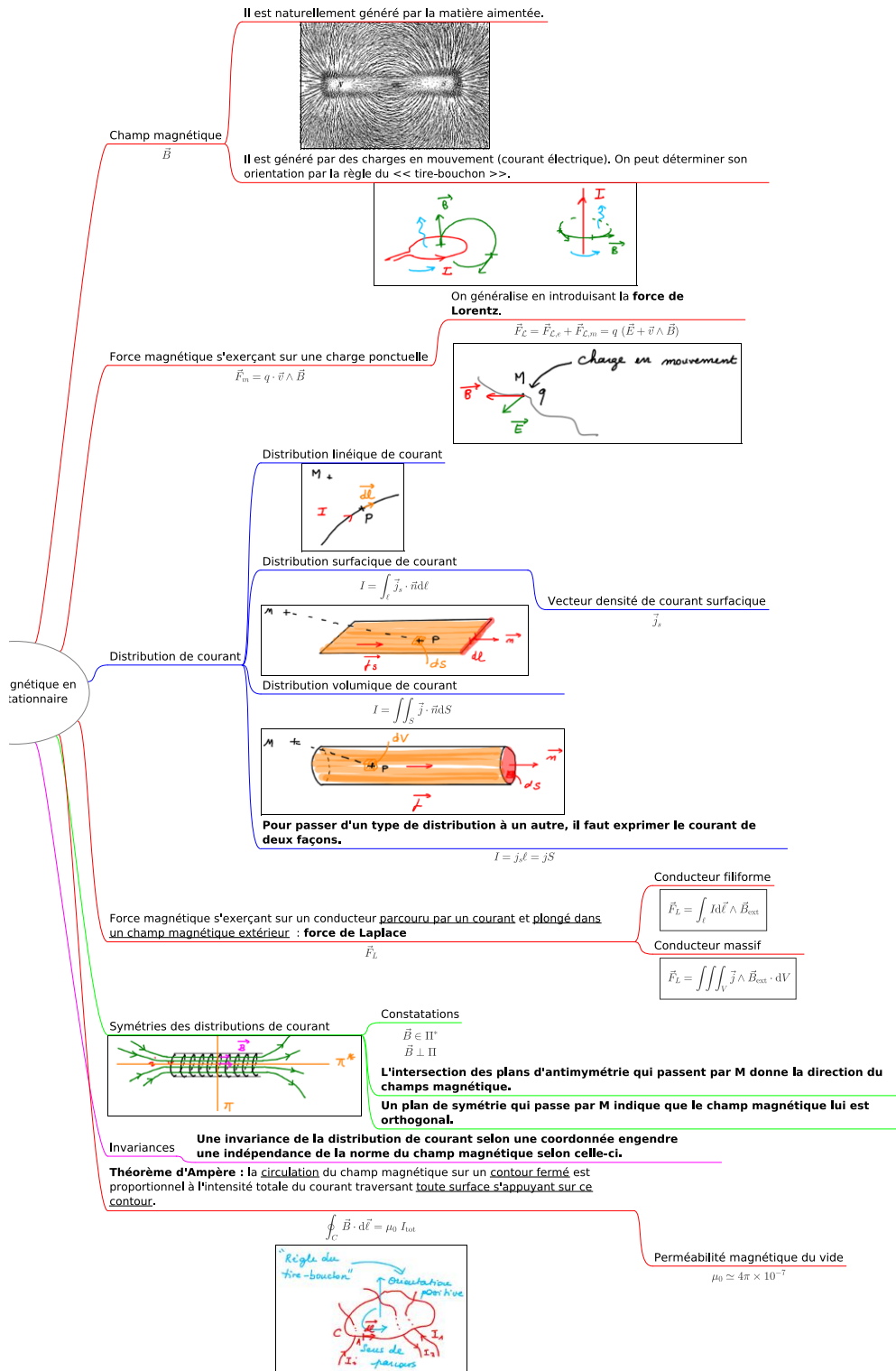


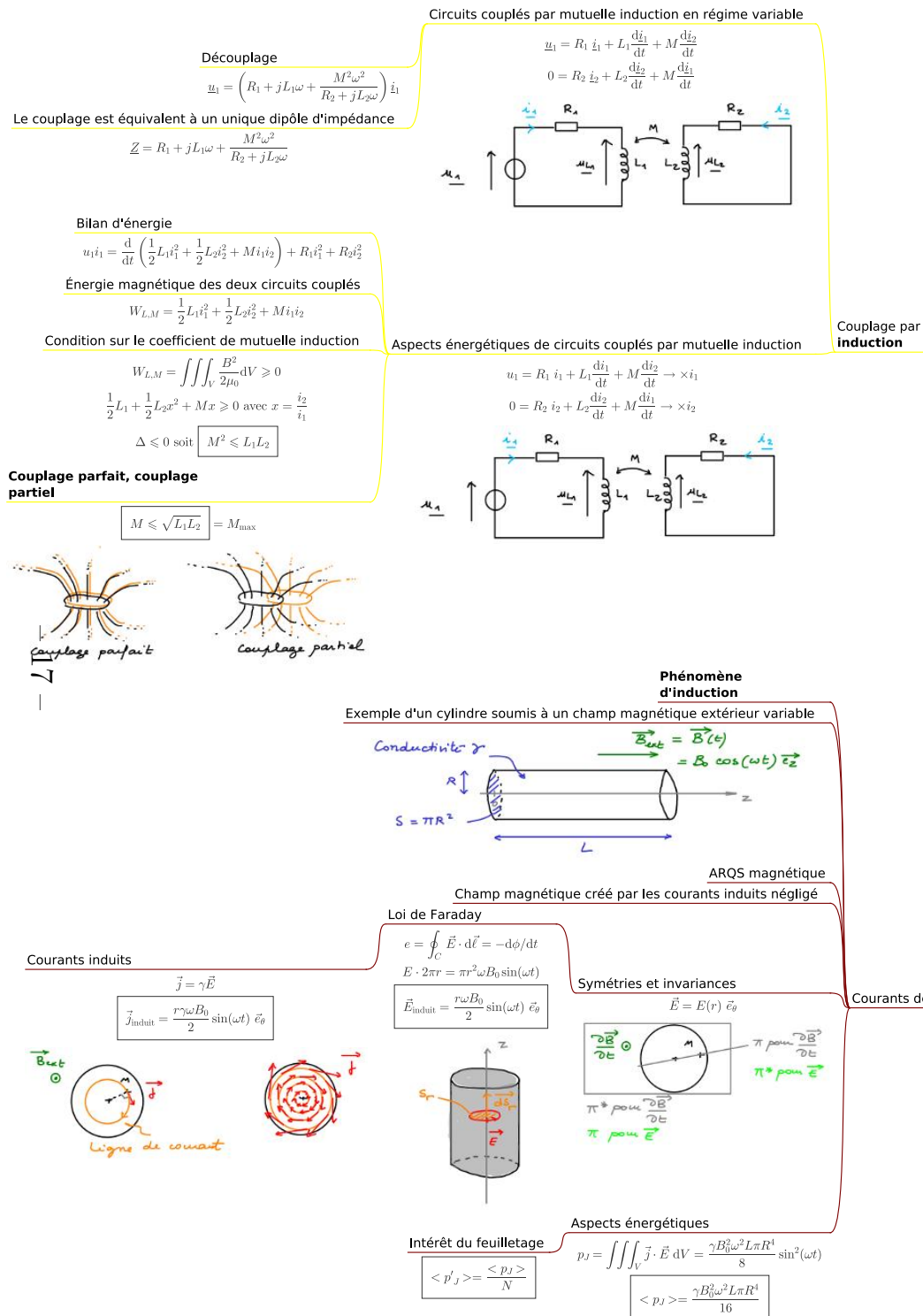












Équations de Maxwell dans le vide

$$\text{M. T : } \boxed{\operatorname{div} \vec{B} = 0}$$

$$\text{M. F : } \boxed{\vec{\operatorname{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}}$$

$$\text{M. G : } \boxed{\operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}}$$

$$\text{M. A : } \boxed{\vec{\operatorname{rot}} \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}} = \mu_0 \vec{j}_C + \mu_0 \vec{j}_D$$

Courant de conduction

$$\vec{j}_C = \vec{j}$$

Courant de déplacement

$$\vec{j}_D = \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

La présence d'un courant de déplacement permet d'assurer la cohérence entre l'équation de M.A et l'équation de conservation de la charge.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0$$

En régime variable

$$\epsilon_0 \left\| \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right\| \sim \epsilon_0 \omega E \ll \|\gamma \vec{E}\| \sim \gamma E$$

$$\boxed{\omega \ll \frac{\gamma}{\epsilon_0}}$$

Typiquement

$$\omega \ll 10^{16} \text{ rad}$$

Aux fréquences accessibles au XIXe siècle, le courant de déplacement était masqué par le courant de conduction.

Approximation des Régimes Quasi-Stationnaires (ARQS) magnétique

C'est un cas particulier de régime lentement variable.

$$\|\vec{j}_D\| \ll \|\vec{\operatorname{rot}} \vec{B}\|$$

Équations de Maxwell dans le vide

$$\text{M. T : } \operatorname{div} \vec{B} = 0$$

$$\text{M. F : } \vec{\operatorname{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\text{M. G : } \operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

$$\text{M. A : } \boxed{\vec{\operatorname{rot}} \vec{B} \simeq \mu_0 \vec{j}}$$

Le champ magnétique est décrit par les mêmes équations qu'en régime stationnaire, on pourra utiliser les mêmes lois.

$$\text{M. T : } \operatorname{div} \vec{B} = 0$$

$$\text{M. A : } \boxed{\vec{\operatorname{rot}} \vec{B} \simeq \mu_0 \vec{j}}$$

Conséquences de l'ARQS magnétique

Le champ électrique n'est pas décrit par les mêmes équations qu'en régime stationnaire, on ne pourra pas utiliser les mêmes lois.

$$\text{M. G : } \operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

$$\text{M. F : } \boxed{\vec{\operatorname{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \neq \vec{0}}$$

Le courant de conduction est à flux conservatif, comme en régime stationnaire.

$$\text{M. A : } \vec{\operatorname{rot}} \vec{B} \simeq \mu_0 \vec{j} \text{ or } \operatorname{div}(\vec{\operatorname{rot}} \vec{B}) = 0$$

$$\boxed{\operatorname{div} \vec{j} \simeq 0}$$

La loi des noeuds est toujours valable.

La densité volumique de charge varie peu.

$$\operatorname{div} \vec{j} \simeq 0 \text{ soit } \boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} \simeq 0}$$

La loi des noeuds est toujours valable.

Exemple

$$\vec{B}(t) \simeq \mu_0 n i(t) \vec{e}_z$$

On est en régime variable.



Phénomène d'induction

Flux propre

$$\phi_p = \iint_S \vec{B}_{\text{propre}} \cdot d\vec{S}$$

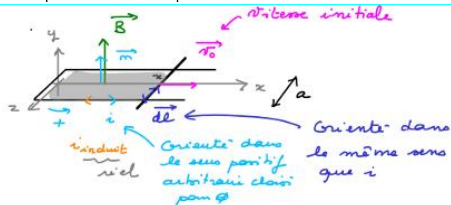
Flux extérieur

$$\phi_{\text{ext}} = \iint_S \vec{B}_{\text{ext}} \cdot d\vec{S}$$

Loi de Faraday

$$e = -\frac{d\phi_{\text{tot}}}{dt} = -\frac{d(\phi_p + \phi_{\text{ext}})}{dt}$$

Exemple des rails de Laplace



Le flux propre est négligé ici.

Équation électrique

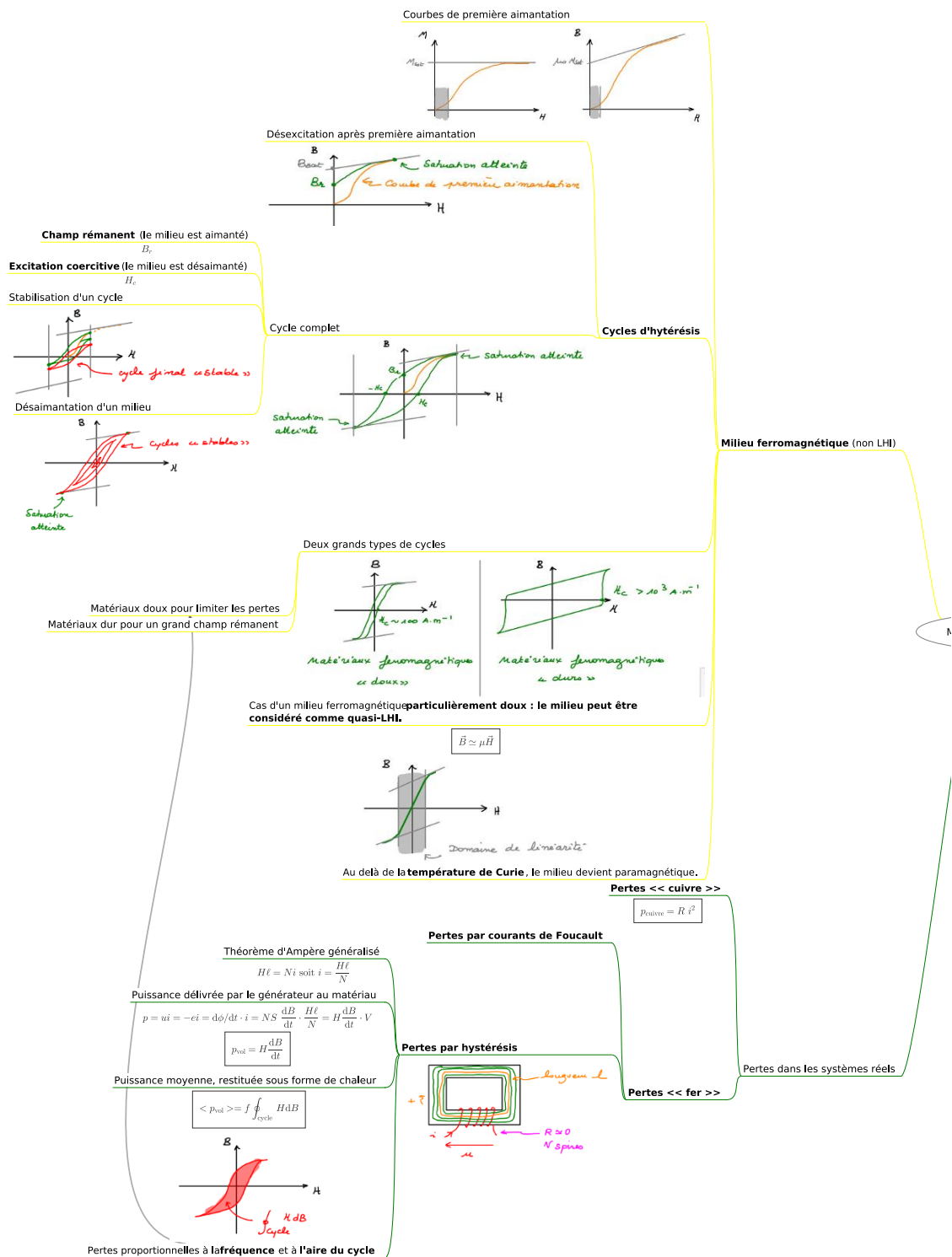
$$e = -d\phi/dt = -Bav \text{ or } e = Ri \text{ soit } \boxed{-Bav = Ri}$$

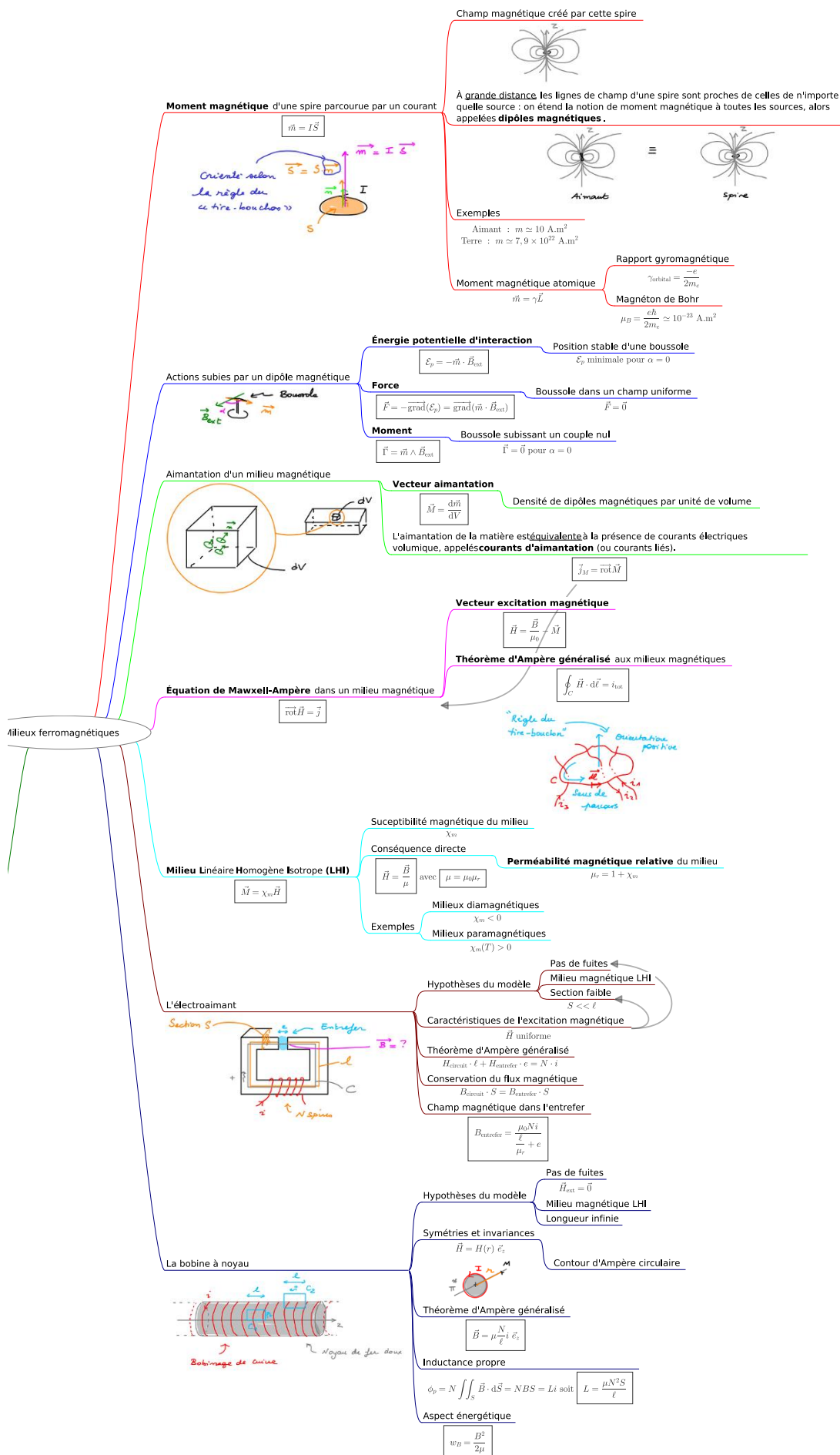
Équation mécanique

$$m d\vec{v}/dt = \vec{F}_L = \int_{\ell} i d\vec{\ell} \wedge \vec{B} = iaB \vec{e}_x \text{ soit } \boxed{m \frac{dv}{dt} = iaB}$$

Découplage

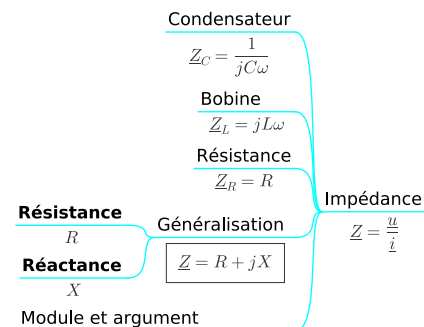
$$\boxed{\frac{dv}{dt} + \frac{B^2 a^2}{mR} v = 0} \text{ soit } \boxed{v = v_0 e^{-t/\tau}}$$





Grandeurs complexes

$$u = U \cos(\omega t + \varphi) \leftrightarrow \underline{u} = U e^{j(\omega t + \varphi)} = \underline{U} e^{j\omega t} \text{ avec } \underline{U} = U e^{j\varphi}$$



$$\arg(\underline{Z}) = \varphi_u - \varphi_i = \varphi$$

$$|\underline{Z}| = \frac{U_{\text{eff}}}{I_{\text{eff}}} = \frac{\text{Re}(\underline{Z})}{\cos \varphi} = \frac{\text{Im}(\underline{Z})}{\sin \varphi}$$

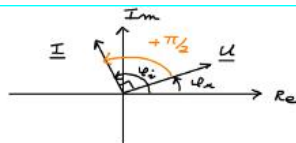
Facteur de puissance

$$\cos \varphi = \cos(\varphi_u - \varphi_i)$$

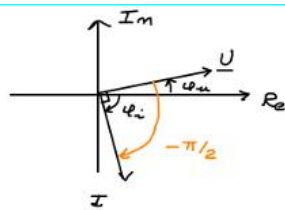
Puissance moyenne

$$\langle p \rangle = U_{\text{eff}} I_{\text{eff}} \cos \varphi = \text{Re}(\underline{Z}) I_{\text{eff}}^2$$

Condensateur



Bobine



Résistance

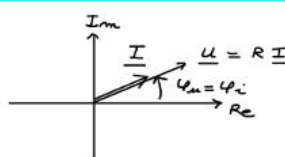
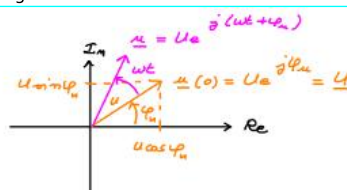


Diagramme de Fresnel



Régime sinusoïdal

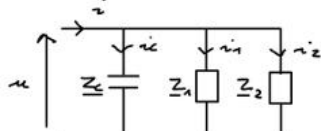
Puissan
en régi

Pour une puissance nécessaire donnée, un facteur de puissance faible engendre un courant à fournir élevé : on cherche à **relever**

le facteur de puissance de l'installation.

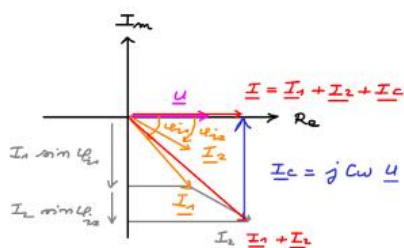
$$\cos \varphi = \frac{p}{U_{\text{eff}} I_{\text{eff}}}$$

On ajoute une charge capacitive en dérivation.

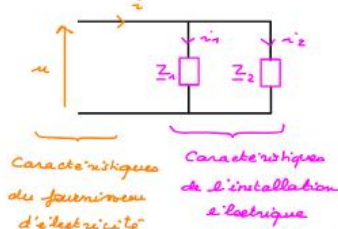


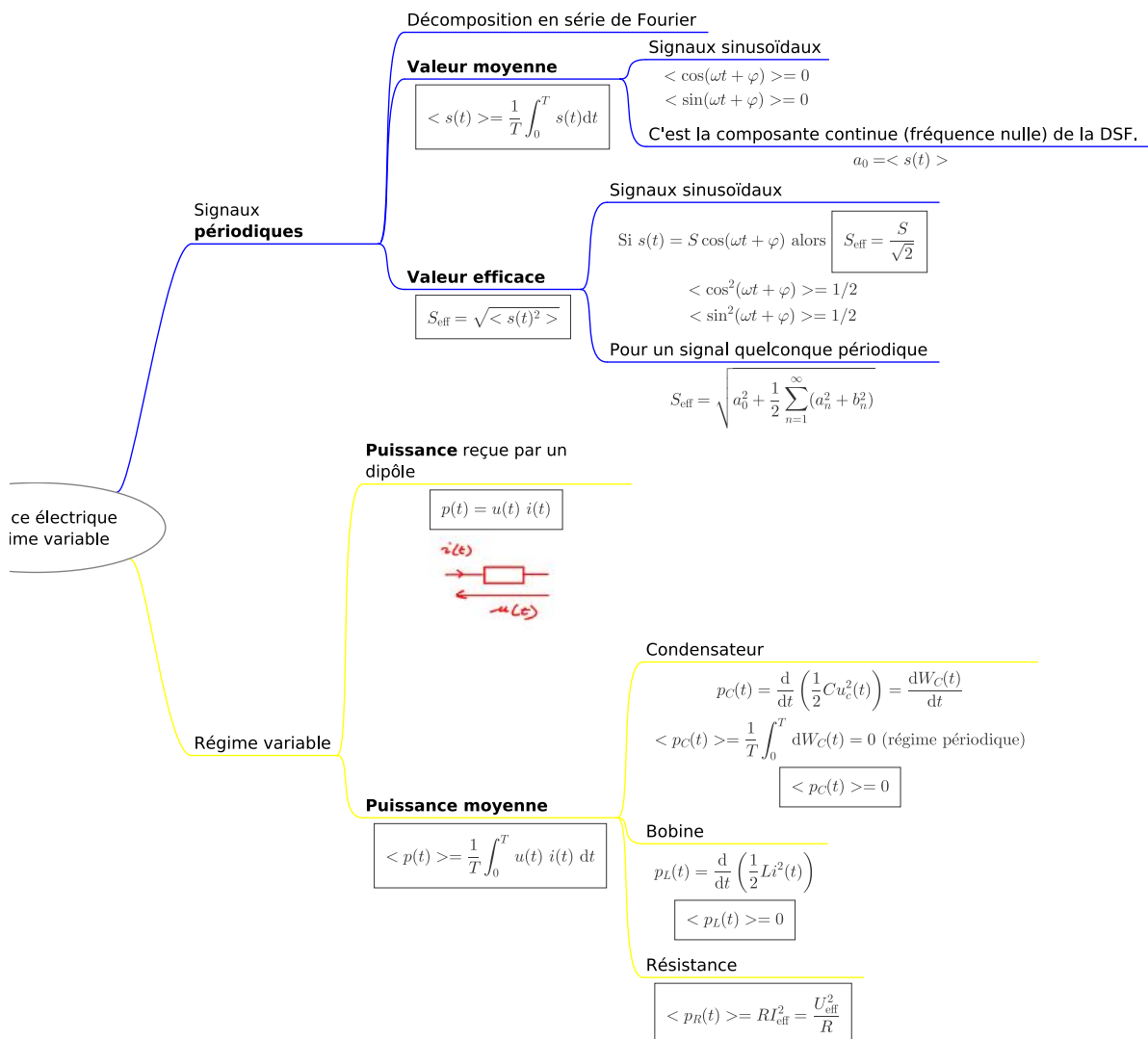
Sa valeur permet le relèvement à une valeur proche de l'unité.

$$-C\omega = \text{Im}\left(\frac{1}{\underline{Z}_1}\right) + \text{Im}\left(\frac{1}{\underline{Z}_2}\right)$$



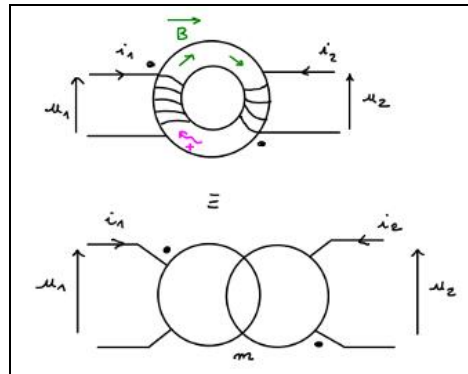
Exemple de relèvement du facteur de puissance





Orientation des courants : tout courant qui rentre par le point crée un champ magnétique orienté dans le sens positif.

$$\frac{u_2}{u_1} = -m \text{ et } \frac{i_2}{i_1} = \frac{1}{m}$$



Cuivre

$$p_{\text{cuivre}} = R_1 i_1^2 + R_2 i_2^2$$

Par hystérésis

$$\langle p_{\text{vol}} \rangle = f \oint_{\text{cycle}} H \cdot dB$$

Par courants de Foucault

Milieu LHI

Densité volumique d'énergie magnétique

$$w_B = \frac{B^2}{2\mu}$$

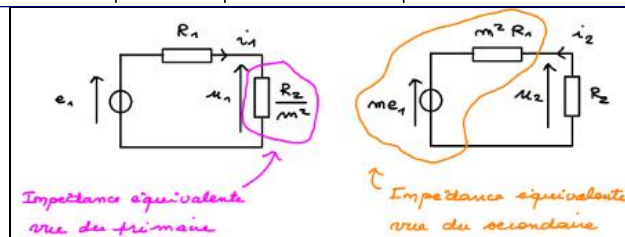
Énergie stockée

$$W_B = \iiint_V \frac{B^2}{2\mu} dV = \iiint_V w_B dV$$

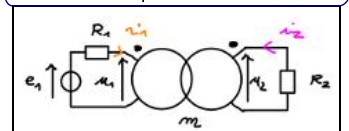
Pertes

Aspects énergétiques

Ce sont les impédances équivalentes vues du primaire ou du secondaire.



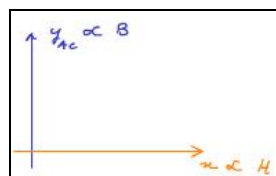
Transfert d'impédance



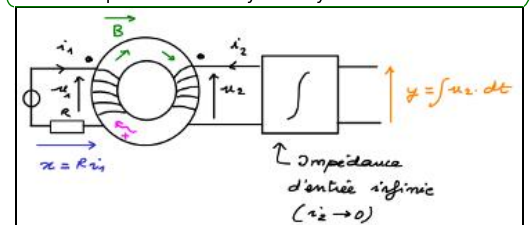
Tracé du cycle

$$u_2 = N_2 S \frac{dB}{dt} \text{ soit } y \propto N_2 S B + Cte$$

$$H \cdot \ell = N_1 i_1 + N_2 i_2 \simeq N_1 i_1 \text{ soit } x = \frac{R_1 \ell}{N_1} H$$

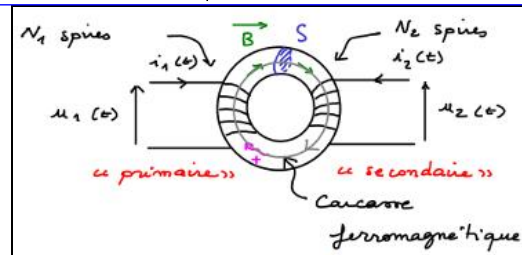


Relevé expérimental du cycle d'hystérésis



Le transformateur

Un transformateur modifie l'amplitude de tensions et de courants alternatifs



Transformateur idéal : absence de pertes (cuivre et fer) et de fuites

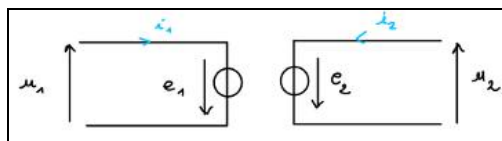
Loi de transformation des tensions

$$u_1 = -e_1 = \frac{d\phi_1}{dt} = N_1 S \frac{dB}{dt}$$

$$u_2 = -e_2 = \frac{d\phi_2}{dt} = N_2 S \frac{dB}{dt}$$

$$\frac{u_2}{u_1} = \frac{N_2}{N_1} = m$$

Rapport de transformation
 m



Loi de transformation des courants

Hypothèses : Milieu LHI, Pas de fuites
Théorème d'Ampère généralisé
 $H \cdot \ell = N_1 \cdot i_1 + N_2 \cdot i_2$

Loi de transformation des courants

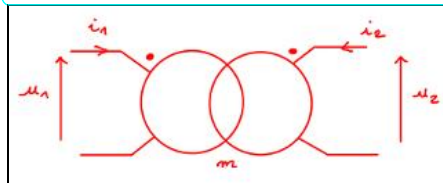
$$H = \frac{B}{\mu} \simeq 0 \text{ soit } \frac{i_2}{i_1} = -\frac{N_1}{N_2} = -\frac{1}{m}$$

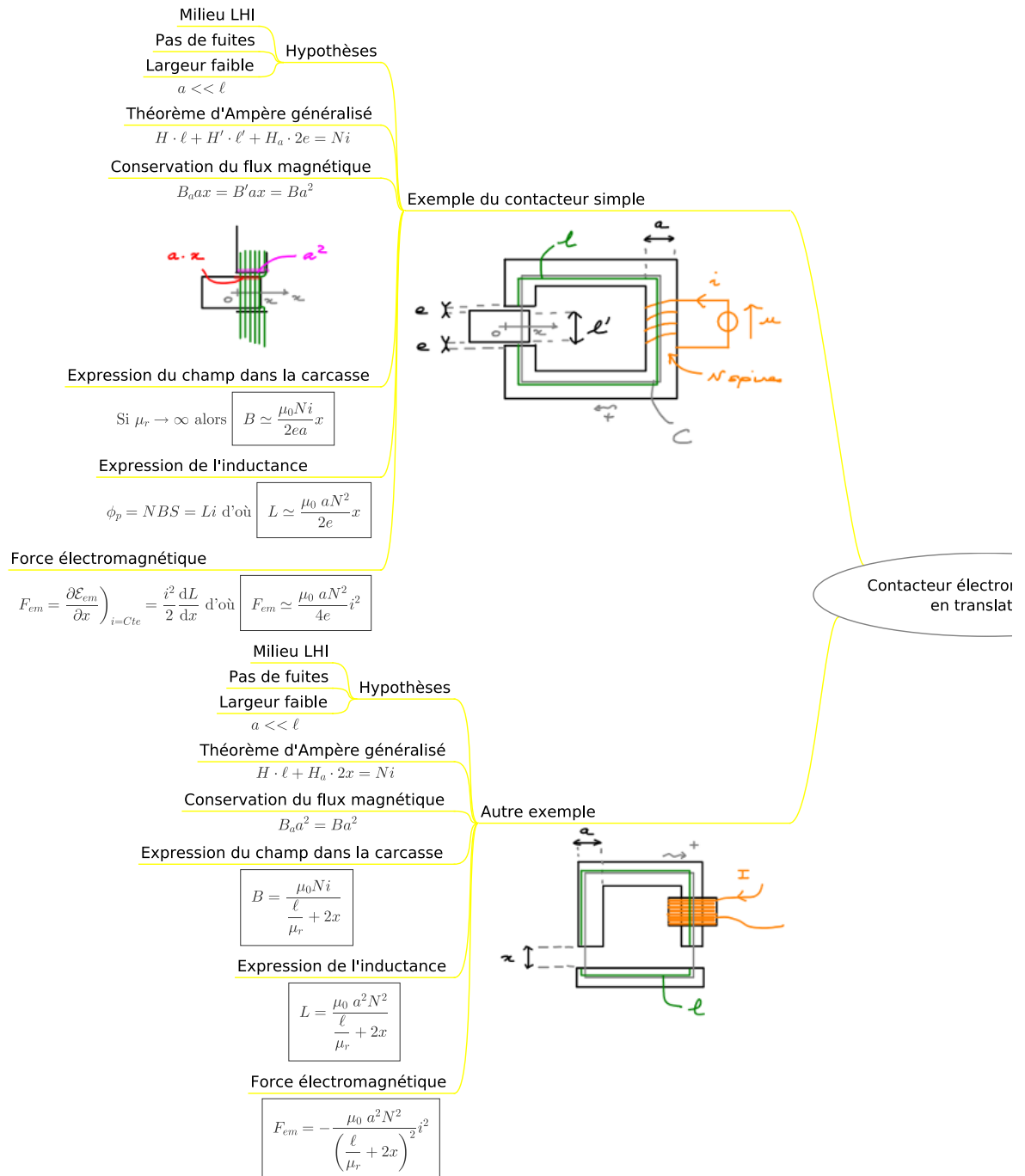
Loi de transformation des puissances

$$\frac{u_2}{u_1} = m = -\frac{i_1}{i_2}$$

$$u_1(t)i_1(t) + u_2(t)i_2(t) = 0$$

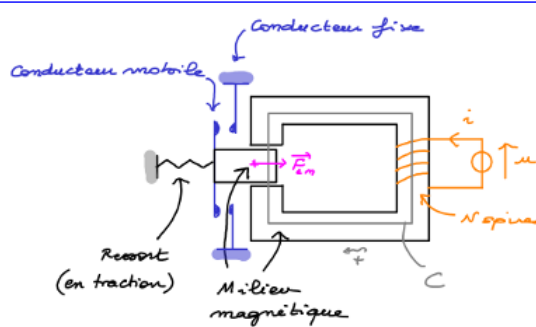
Schéma normalisé





Les **contacteurs** (ou relais) sont des interrupteurs mécaniques commandés électriquement.

Un modèle simple de contacteur



On peut montrer que

$$F_{em} = \frac{i^2}{2} \frac{dL}{dx} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{2} L i^2 \right)_{i=Cte} = \frac{\partial \mathcal{E}_{em}}{\partial x} \Big|_{i=Cte}$$

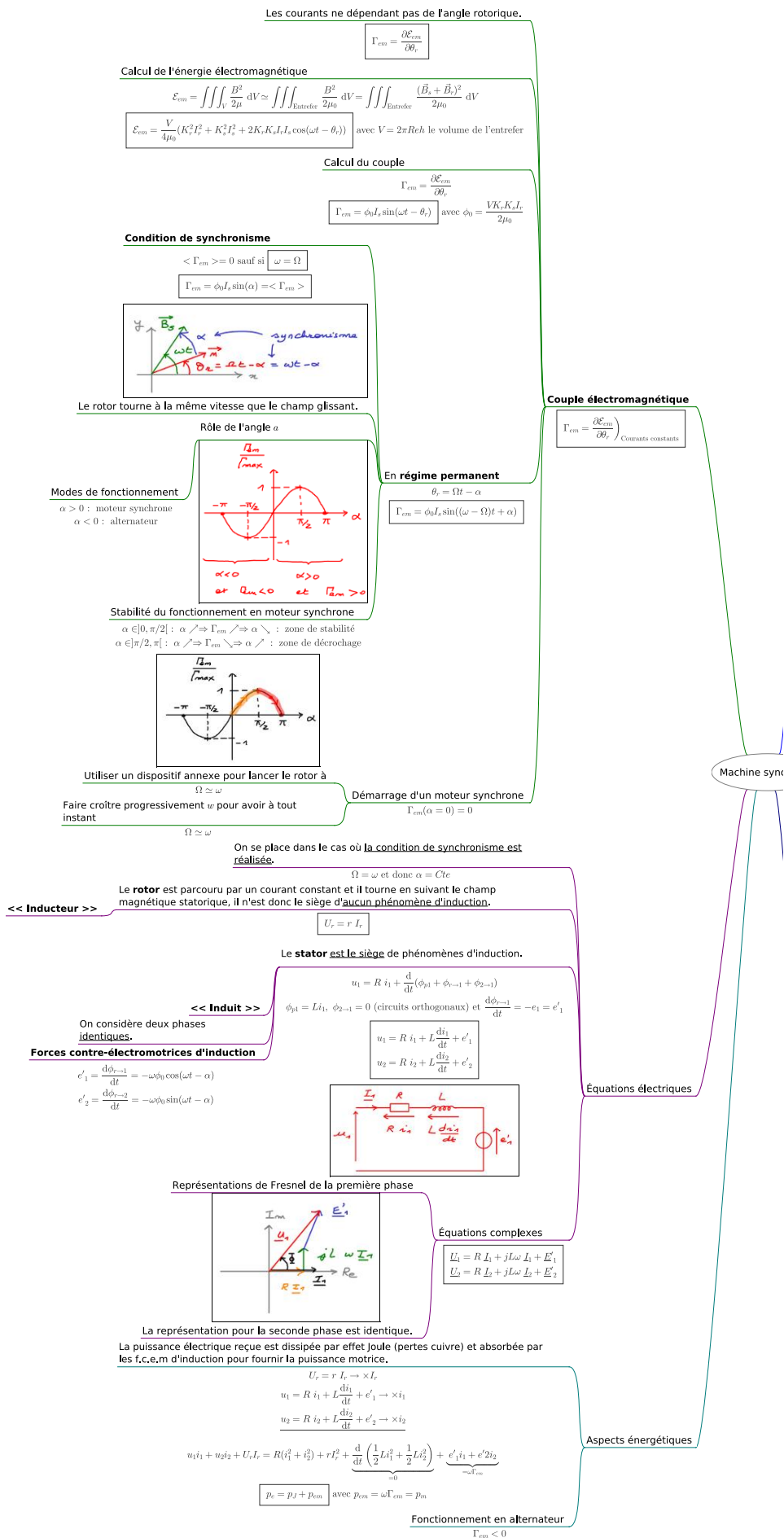
Pour un actionneur électromagnétique à excitation simple

$$F_{em} = \frac{\partial \mathcal{E}_{em}}{\partial x} \Big|_{i=Cte}$$

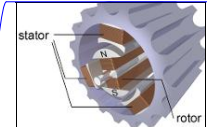
Pour un mouvement de rotation

$$\Gamma_{em} = \frac{\partial \mathcal{E}_{em}}{\partial \theta} \Big|_{i=Cte}$$

magnétique
ion



Structure d'un moteur synchrone



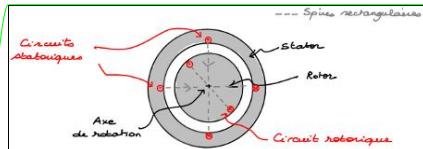
Stator (partie fixe) alimenté par des courants sinusoïdaux

Rotor (partie mobile) alimenté par un courant continu

Entrefer (espace entre les deux)

Fonctionnement réversible (**moteur** ou **alternateur**)

Modèle



Milieux LHI idéaux

$$\mu_r \rightarrow \infty$$

Entrefer constant, de faible épaisseur

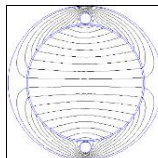
$$e \ll R$$

Effets de bord négligés

$$h \gg R$$

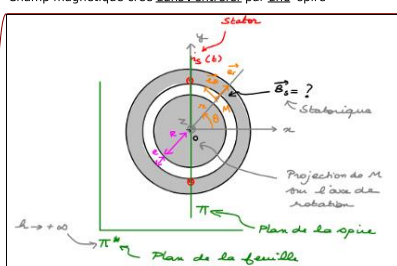
Symétries et invariances

$$\vec{B}_s = B_s(\theta) \vec{e}_r$$



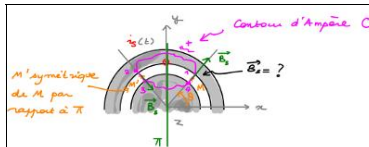
Contour d'Ampère radial dans l'entrefer

Champ magnétique créé dans l'entrefer par une spire



Théorème d'Ampère généralisé

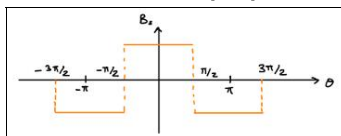
$$0 + \frac{B_{s\theta}}{\mu_0} + 0 + \frac{B_z}{\mu_0} = i_s$$



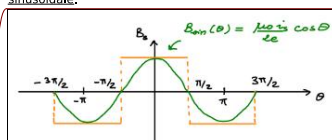
Structure du champ dans l'entrefer

$$B_s = \frac{\mu_0 i_s}{2e} \text{ pour } \theta \in \left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right]$$

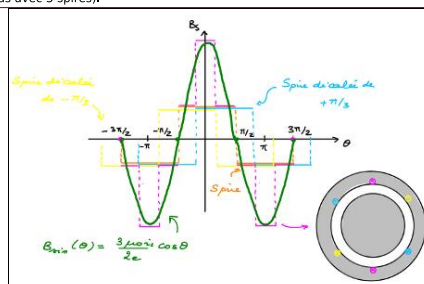
$$B_s = -\frac{\mu_0 i_s}{2e} \text{ pour } \theta \in \left[\frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}\right]$$



L'objectif est de s'approcher d'une variation sinusoïdale.



On s'en approche en multipliant les spires, décalées entre elles d'un même angle (ci-dessous avec 3 spires).



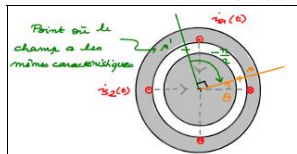
Cet ensemble de spires, parcourues par un même courant, est appelé phase.

$$\vec{B}_{\text{phase}} \approx K_s i_s \cos \theta \vec{e}_r$$

Une phase sera schématiquement représentée par une seule spire.

Cas de deux phases statoriques décalées à angle droit

$$\vec{B}_s = \vec{B}_{s1} + \vec{B}_{s2} = K_s i_{s1} \cos \theta \vec{e}_r + K_s i_{s2} \cos(\theta - \pi/2) \vec{e}_r$$



On impose des courants en quadrature.

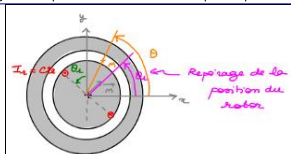
$$i_{s1}(t) = I_s \cos(\omega t) \text{ et } i_{s2}(t) = I_s \sin(\omega t)$$

On obtient un champ glissant.

$$\text{Soit } \vec{B}_s \approx K_s I_s \cos(\omega t - \theta) \vec{e}_r$$

On parle de moteur diphasé.

Le bobinage rotorique a la même structure qu'une phase statorique.

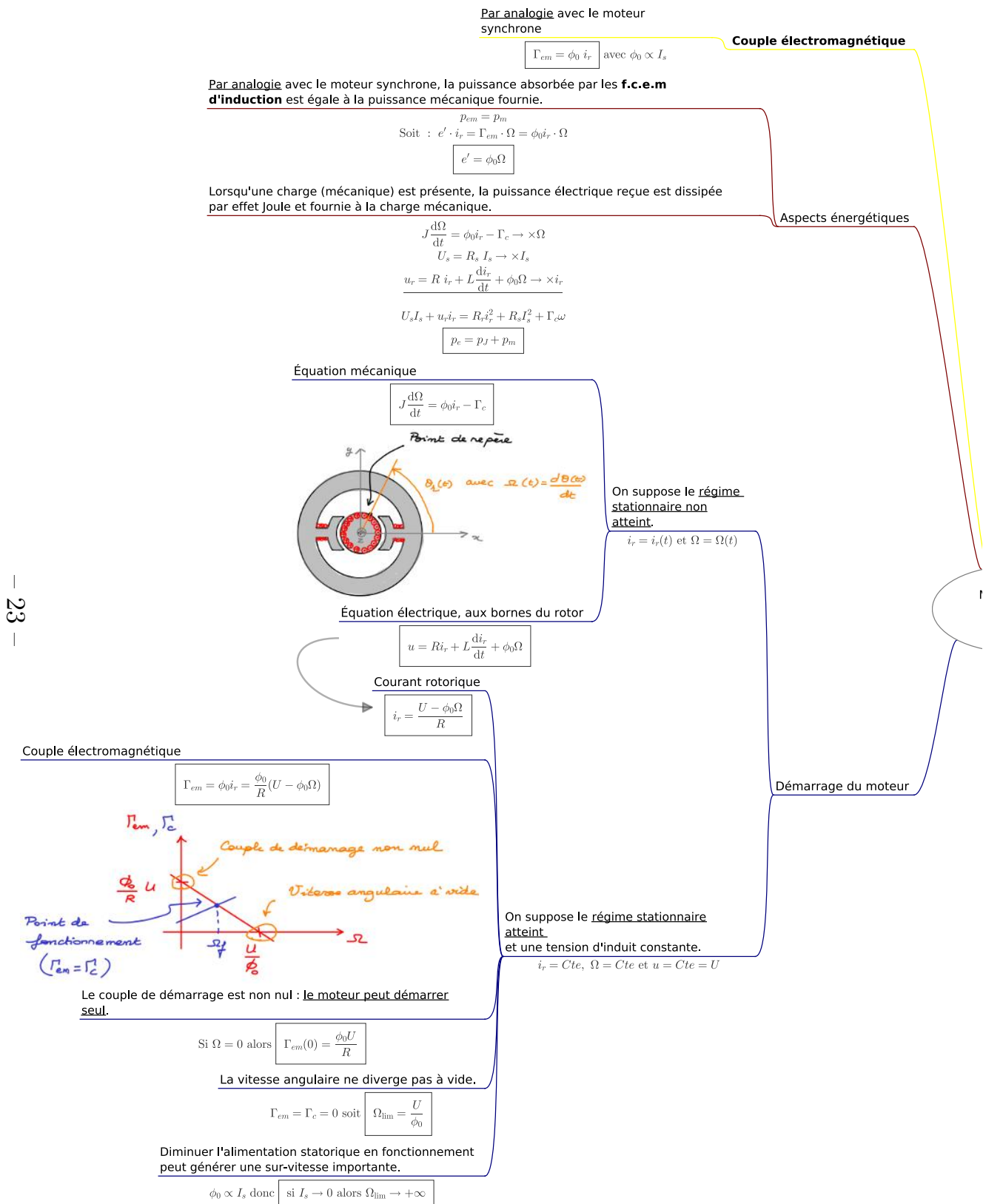


On impose un courant constant.

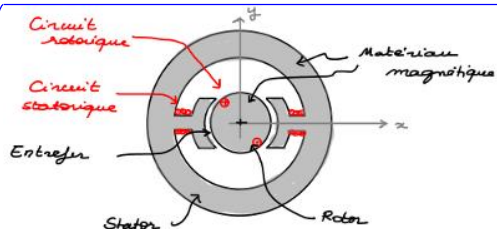
$$I_r = Cte$$

On obtient un champ de la forme :

$$\vec{B}_r \approx K_r I_r \cos(\theta - \theta_r) \vec{e}_r$$



Structure du moteur à courant continu



Stator (partie fixe) alimenté par un courant continu (ou constitué d'aimants permanents)

<< Inducteur >>

Rotor (partie mobile) alimenté par un courant continu

<< Induit >>

Fonctionnement réversible (**moteur** ou **alternateur**)

Le stator produit un champ magnétique stationnaire, quasi-uniforme.

Stator

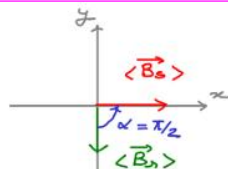
$$\vec{B} \simeq B_0 \vec{e}_x$$

Il est alimenté en courant continu ou constitué d'aimants permanents.

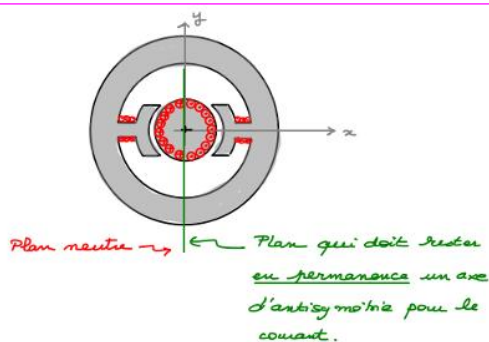
Par analogie avec le moteur synchrone, le couple sera maximal pour un angle droit entre le champ rotorique et le champ statorique.

$$\alpha = \frac{\pi}{2}$$

Dans le cas du moteur à courant continu, le champ statorique est stationnaire, la direction moyenne du champ rotorique doit donc l'être aussi.

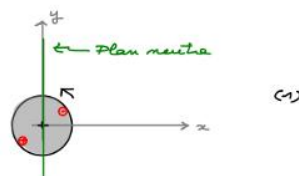


Cela correspond à la configuration suivante, qui doit être conservée au cours de la rotation.

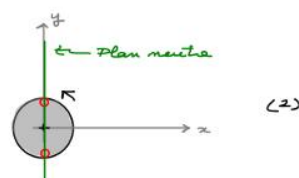


Rotor

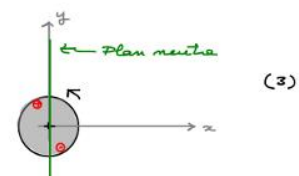
Collecteur



(1)



(2)



(3)

On doit changer le sens du courant dans les spires au passage par le **plan neutre**.

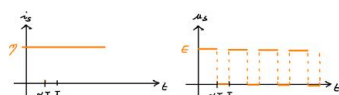
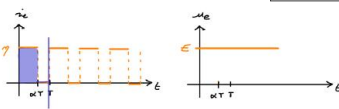
Le collecteur est connecté à l'alimentation par des **balais**.

Machine à courant continu

Chronogrammes et valeurs moyennes

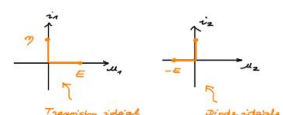
$$\langle i_a \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T i_a(t) dt = \eta \alpha \quad \langle u_a \rangle = E \quad \langle i_a \rangle = \eta \quad \langle u_a \rangle = \alpha E \text{ soit } \frac{\langle i_a \rangle}{\langle u_a \rangle} = \frac{1}{\alpha} \text{ et } \frac{\langle u_a \rangle}{\langle i_a \rangle} = \alpha$$

$$\langle p_a \rangle = \langle u_a i_a \rangle = E \langle i_a \rangle = \eta \alpha E = \langle p_a \rangle \text{ soit le rendement } \rho = \frac{\langle p_a \rangle}{\langle p_s \rangle} = 1$$



Nature des interrupteurs

Pour $0 < t < \alpha T$, on a $i_1 = i_a = \eta$, $u_1 = 0$, $u_2 = -E$ et $i_2 = 0$
 Pour $\alpha T < t < T$, on a $i_1 = i_2 = 0$, $u_1 = E$, $u_2 = 0$ et $i_3 = \eta$

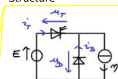


Transistor saturant

Diode redresseuse

On parle de **hacheur série** car l'interrupteur commandé est en série avec la source d'entrée.

On parle de **diode de roue libre** car lorsqu'elle est passante, la source de sortie fonctionne << en roue libre >>.

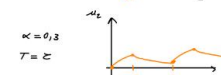


Régime transitoire

$$\text{Pour } 0 < t < \alpha T, \text{ on a } \frac{di_a}{dt} + \frac{r}{L} i_a = \frac{E}{L}$$

$$\text{Pour } \alpha T < t < T, \text{ on a } \frac{di_a}{dt} + \frac{r}{L} i_a = 0$$

La condition $L/r \gg T$ permet d'obtenir un **bonlissage**.



La condition $L/r \gg T$ permet d'obtenir un **bonlissage**.

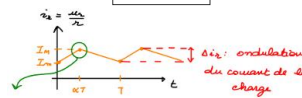
$$\langle u_a \rangle = r \langle i_a \rangle \text{ or } \langle u_a \rangle = L \frac{di_a}{dt} + r i_a + r \langle i_a \rangle$$

$$\langle u_a \rangle = \alpha E$$



Ondulation de courant

$$\Delta i_a = \alpha(1-\alpha) \frac{ET}{L}$$



Bilan de puissance

$$\langle p_a \rangle = \alpha E \frac{I_m + I_M}{2} = \langle p_a \rangle$$

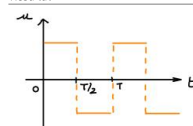
Fonctionnement

	K_1	K_2	K_3	K_4	$\mathcal{M}$
$0 < t < T/2$	F	O	O	F	E
$T/2 < t < T$	O	F	F	O	-E

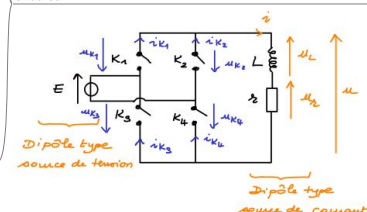
F: fermé

O: ouvert

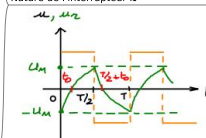
Résultat



Onduleur

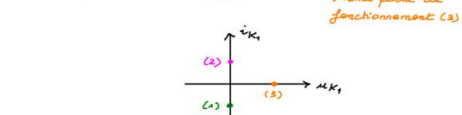


Nature de l'interrupteur K

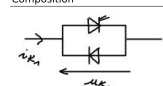


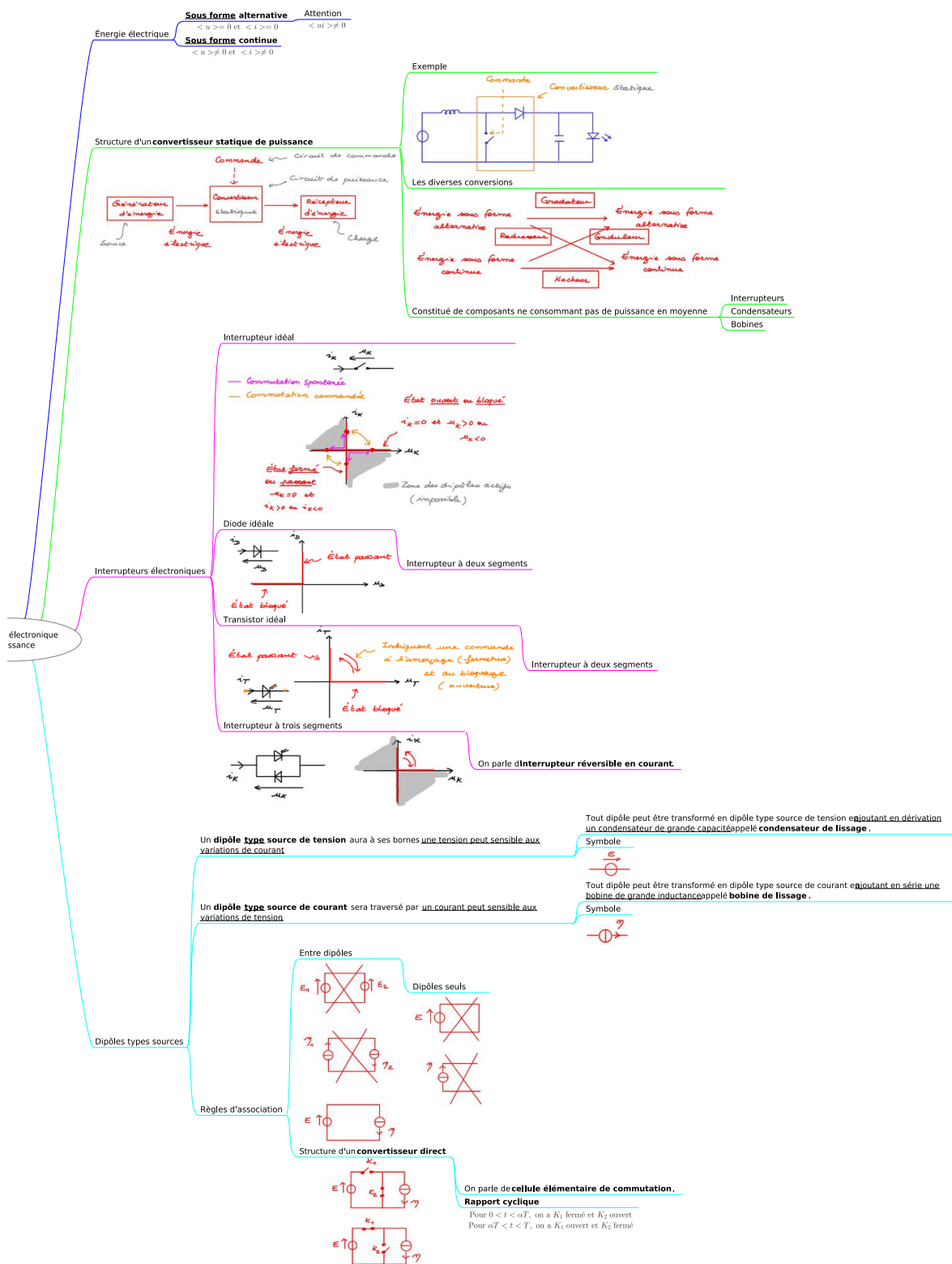
Caractéristique (à 3 segments)

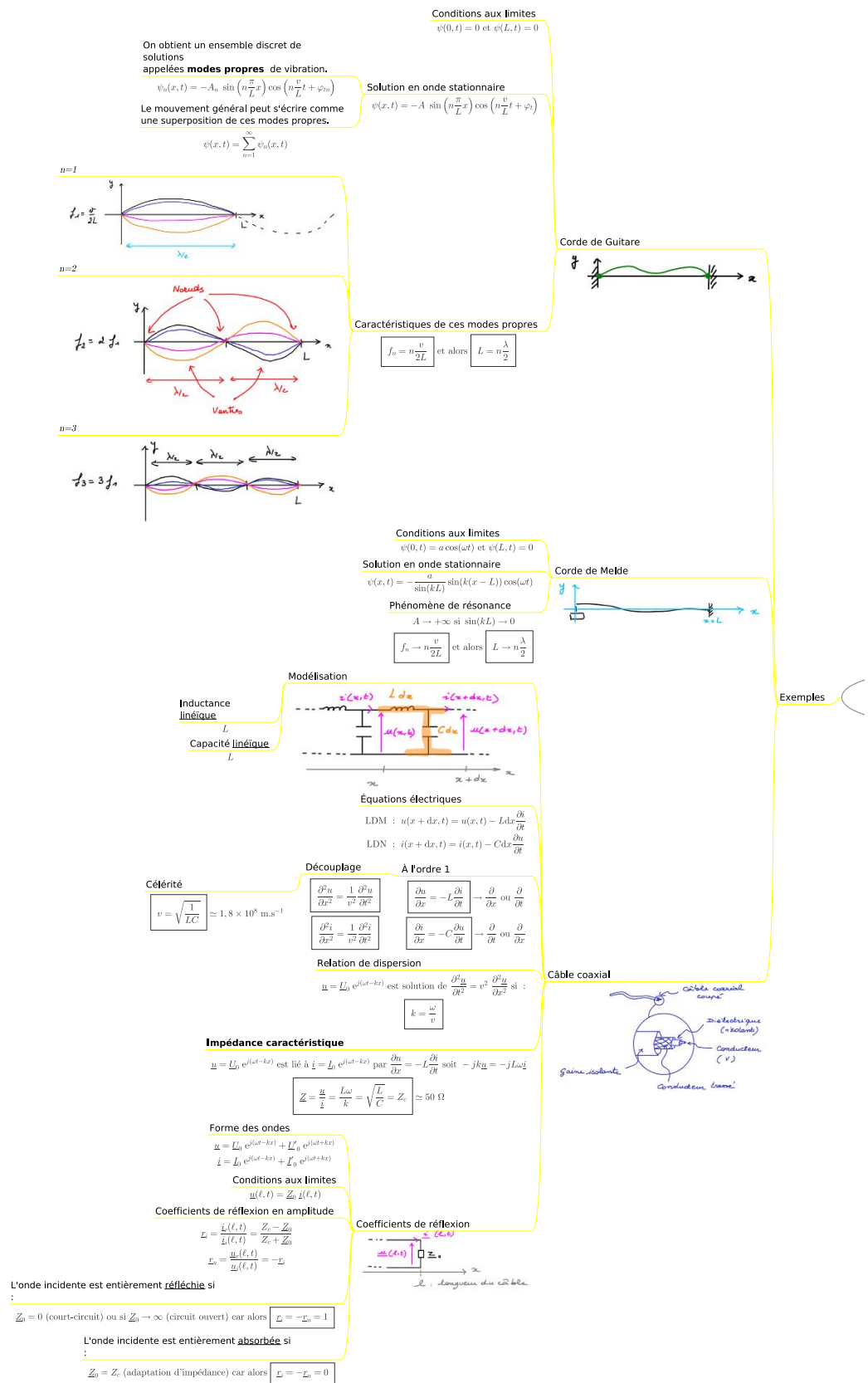
	$0 < t < t_0$	$t_0 < t < T/2$	$T/2 < t < T/2 + t_0$	$T/2 + t_0 < t < T$
K_1	F	F	O	O
K_2	O	O	O	O
K_3	O	O	E > 0	E > 0
K_4	O	O	O	O

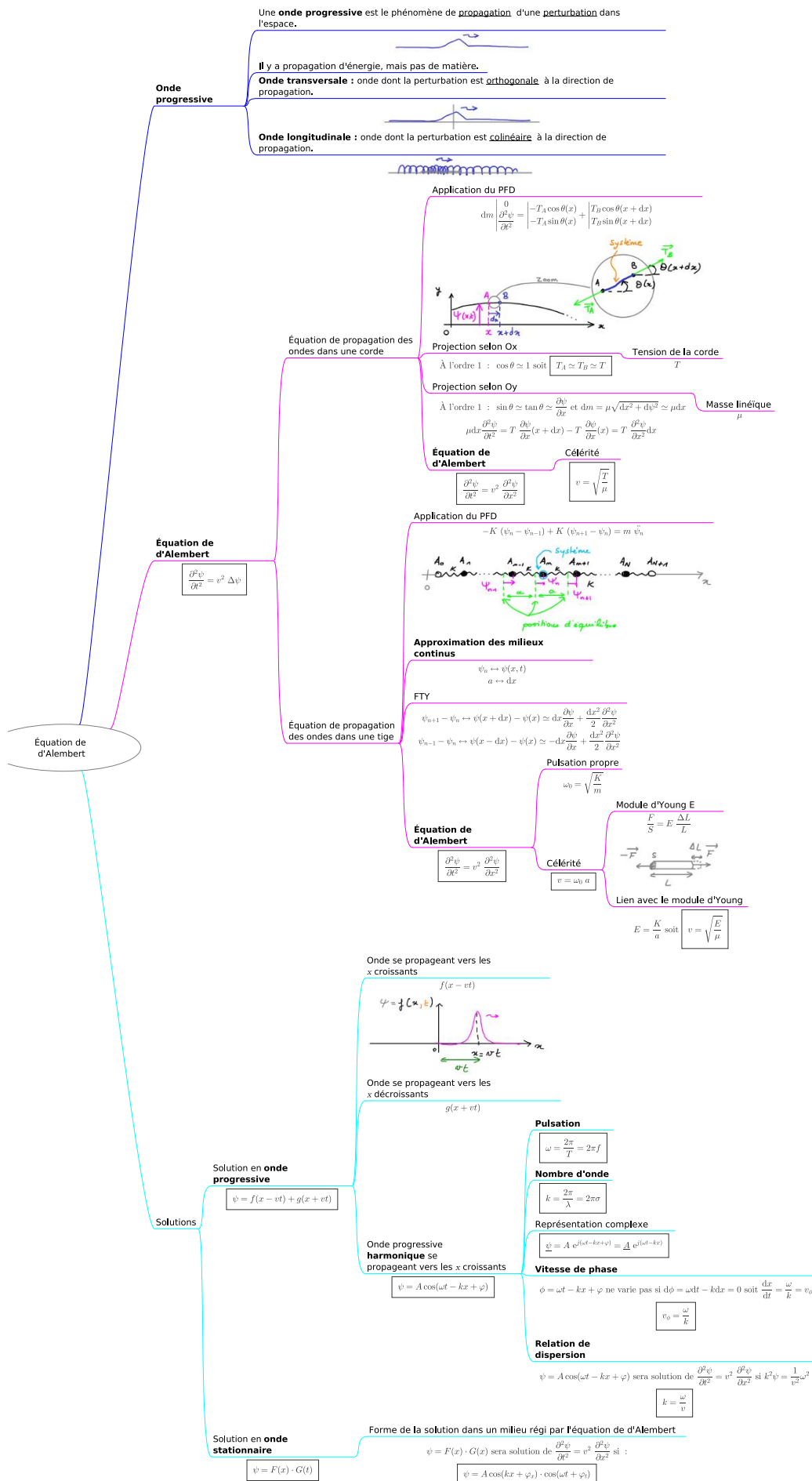


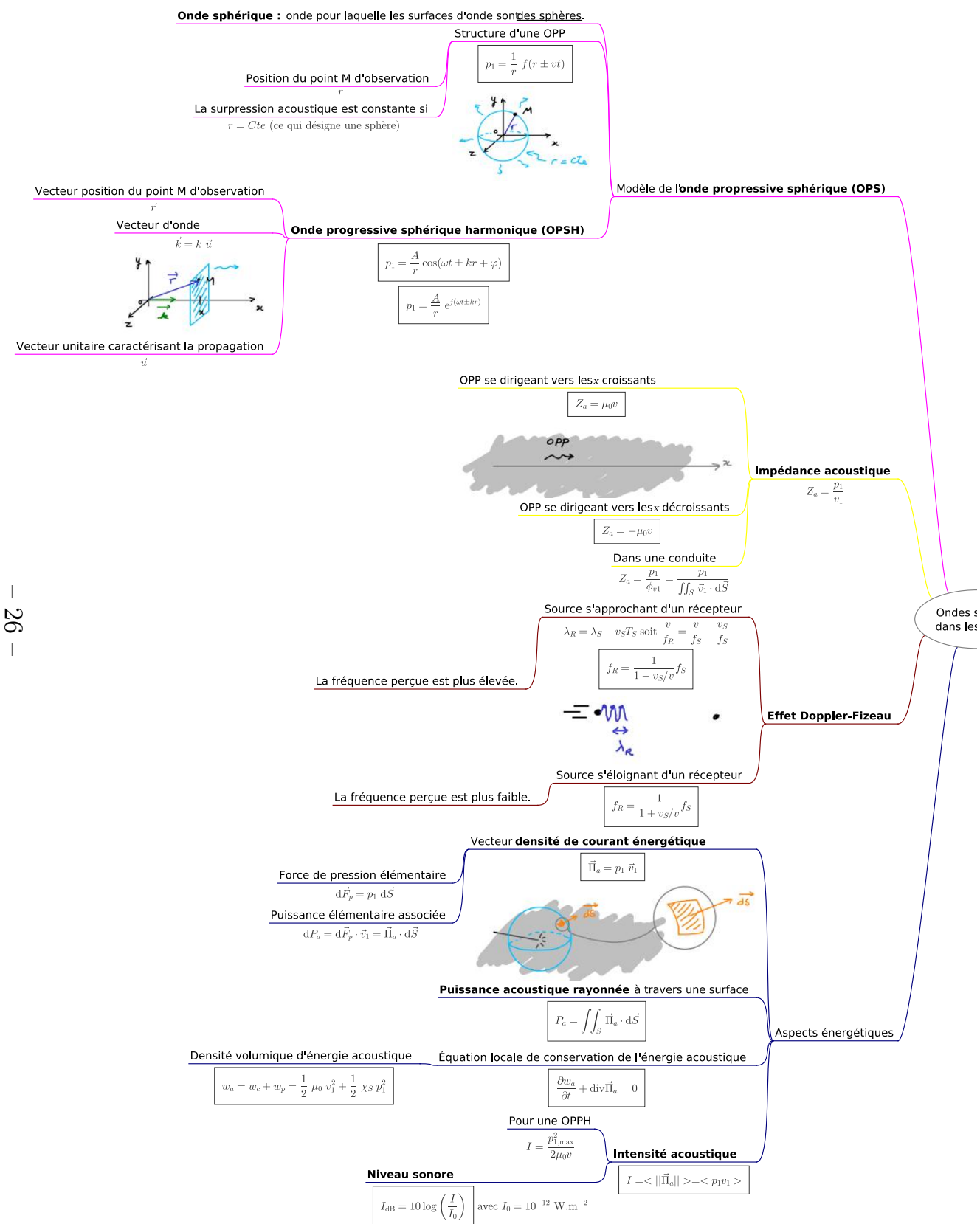
Composition

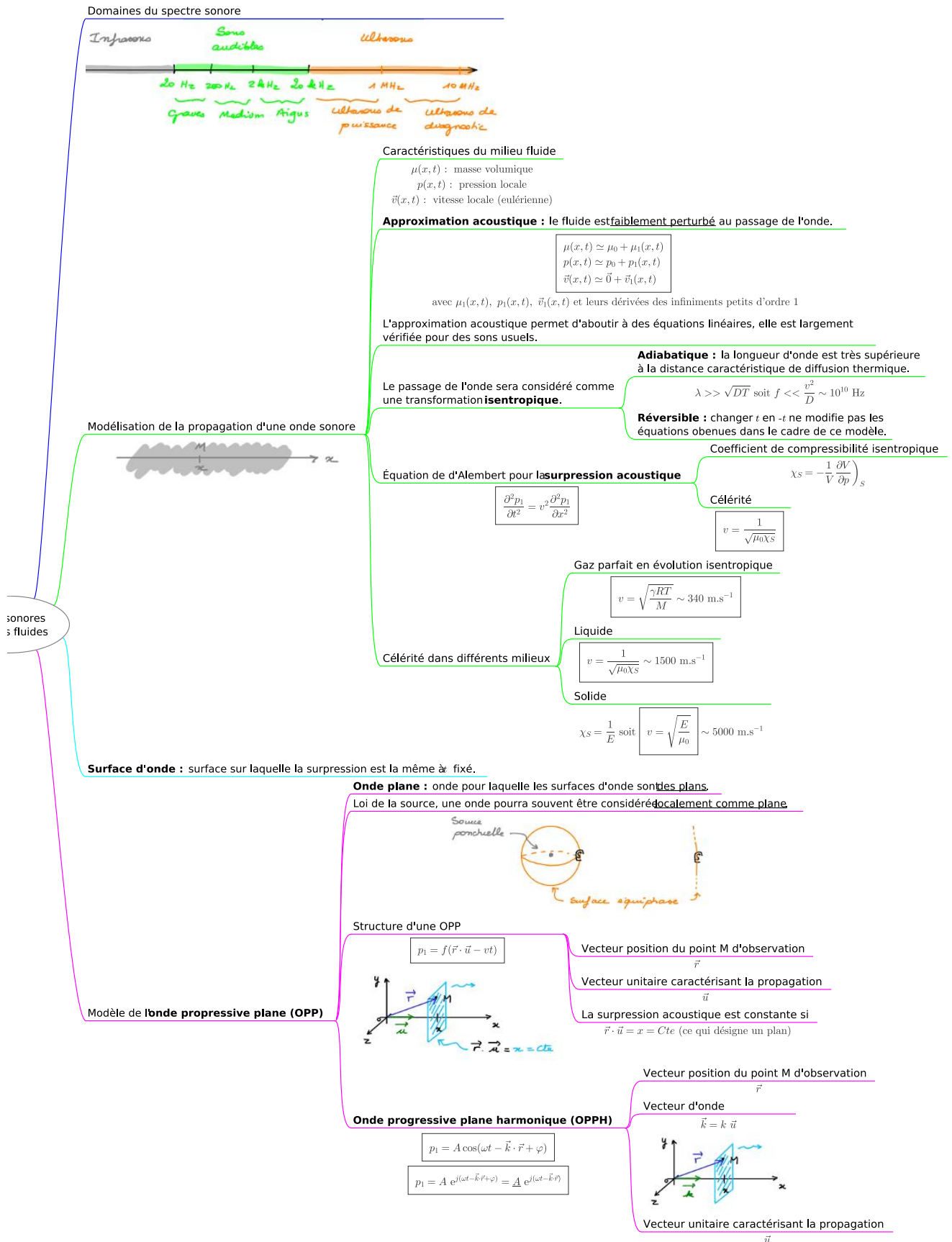










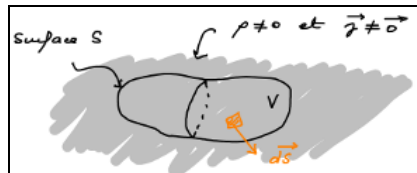


Puissance rayonnée à travers une surface

$$p_{\text{ray}} = \iint_S \vec{\Pi} \cdot d\vec{S}$$

Équation locale de conservation de l'énergie

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \text{div } \vec{\Pi} = -p_V$$



Vecteur de Poynting ou vecteur densité de courant énergétique

$$\vec{\Pi} = \vec{E} \wedge \frac{\vec{B}}{\mu_0}$$

Densité volumique d'énergie électromagnétique

$$w = \frac{\epsilon_0 E^2}{2} + \frac{B^2}{2\mu_0}$$

Puissance volumique cédée aux charges du milieu

$$p_V = \vec{j} \cdot \vec{E}$$

Pour une OPP, le vecteur de Poynting définit le sens de propagation de l'énergie.

$$\vec{\Pi} = \epsilon_0 c E^2 \vec{u}$$

Équation de Poynting

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\epsilon_0 E^2}{2} + \frac{B^2}{2\mu_0} \right) + \text{div} \left(\vec{E} \wedge \frac{\vec{B}}{\mu_0} \right) = -\vec{j} \cdot \vec{E}$$

Aspects énergétiques

Intensité

$$I = \langle ||\vec{\Pi}|| \rangle$$

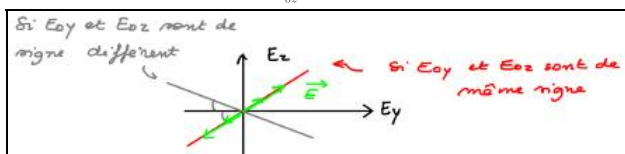
Flux de photons traversant une surface

$$\frac{\delta N}{\delta t} = \frac{p_{\text{ray}}}{hf}$$

Polarisation : direction du champ électrique

On a alors

$$E_y = \frac{E_{0y}}{E_{0z}} E_z = Cte \cdot E_z$$



Écriture simplifiée

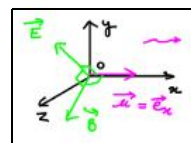
$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$$

Écriture simplifiée

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \varphi)$$

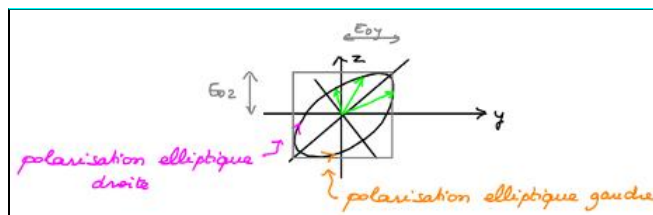
Polarisation rectiligne

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_{0y} \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \varphi_y) \\ E_{0z} \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \varphi_z) \end{pmatrix}$$

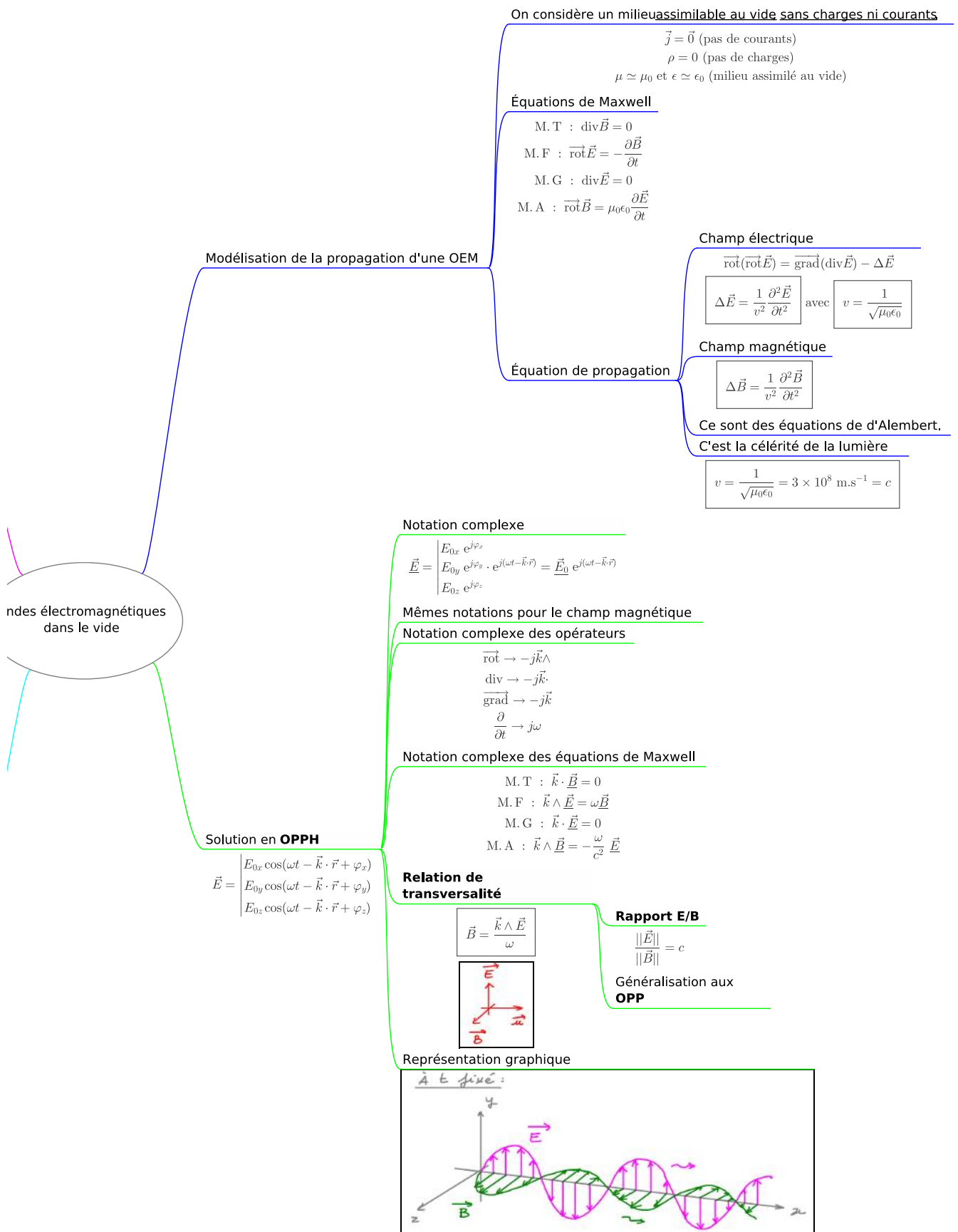


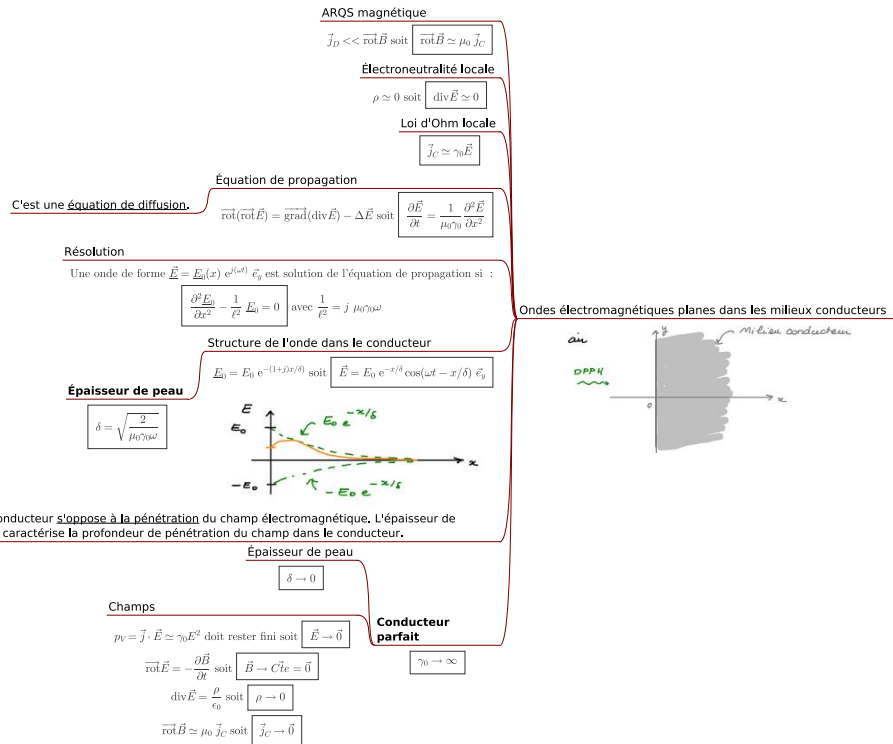
Polarisation d'une OPPH

Polarisation elliptique

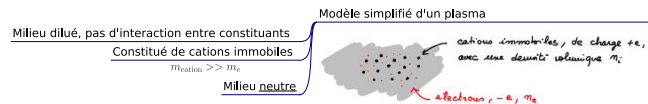
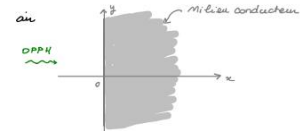


Polarisation circulaire





Ondes électromagnétiques planes dans les milieux conducteurs

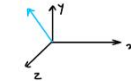


Propagation d'une OPPH transverse

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j(\omega t - kx)}$$

Neutralité locale

$$\text{div} \vec{E} = 0 \text{ soit } \rho = 0$$



En régime variable

$$\vec{v} \leftrightarrow \vec{E} \text{ soit } j m \omega \vec{v} = -e \vec{E}$$

$$\vec{v} = \frac{-e}{j m \omega} \vec{E}$$

Bilan des forces s'appliquant sur un électron

$$\vec{F} \text{ négligeable}$$

$$\vec{F}_C = -e(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \approx -e \vec{E}$$

car $||\vec{v} \wedge \vec{B}|| \sim \frac{vE}{c} \ll E$ (électrons non relativistes)

Densité volumique d'électrons

$$n_e$$

Le courant de conduction et le champ électrique sont en **quadrature de phase**.

$$\frac{1}{j} = -j = e^{-j\pi/2}$$

Puissance moyenne **nulle**, cédée au plasma

$$\langle p_V \rangle = \langle \vec{J}_C \cdot \vec{E} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{J}_C \cdot \vec{E}^*) = \frac{1}{2} \text{Re}(j) |\vec{E}|^2 = 0$$

Conductivité électrique

$$\vec{J}_C = -n_e e \vec{v} \text{ soit } \vec{J}_C = \frac{n_e e^2}{j m \omega} \vec{E}$$

$$\gamma = -j \frac{n_e e^2}{m \omega}$$

Plasma

Équations de Maxwell en notation complexe

$$\text{M.F : } -j \vec{k} \wedge \vec{E} = -j \omega \vec{B}$$

$$\text{M.A : } -j \vec{k} \wedge \vec{B} = \mu_0 \vec{J}_C + j \omega \mu_0 \epsilon_0 \vec{E}$$

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - \mu_0 \frac{n_e e^2}{m}$$

Relation de dispersion

$$k^2 = \frac{\omega^2 - \omega_p^2}{c^2} \text{ avec } \omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m \epsilon_0}}$$

Vitesse de phase et de groupe

$$v_p = \frac{\omega}{k} = \frac{\omega c}{\sqrt{\omega^2 - \omega_p^2}}$$

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{c^2}{v_p}$$

Pas d'absorption si

$$\omega > \omega_p \text{ soit } k \text{ réel soit}$$

$$k' = \frac{\sqrt{\omega^2 - \omega_p^2}}{c} \text{ et } k'' = 0$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j(\omega t - kx)}$$

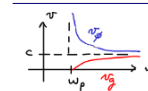
Onde évanescente si

$$\omega < \omega_p \text{ soit } k \text{ imaginaire pur soit}$$

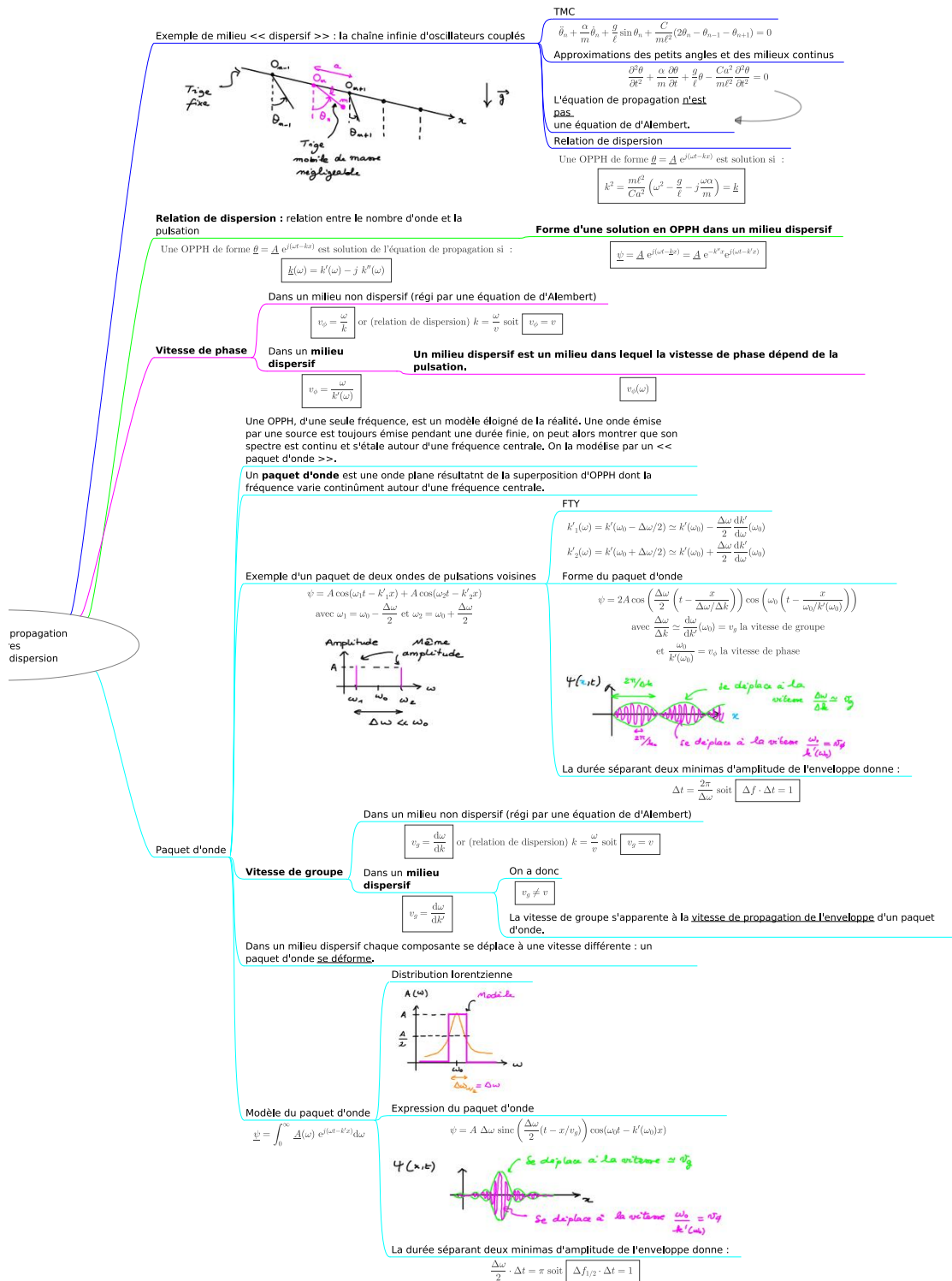
$$k'' = \frac{\sqrt{\omega_p^2 - \omega^2}}{c} \text{ et } k' = 0$$

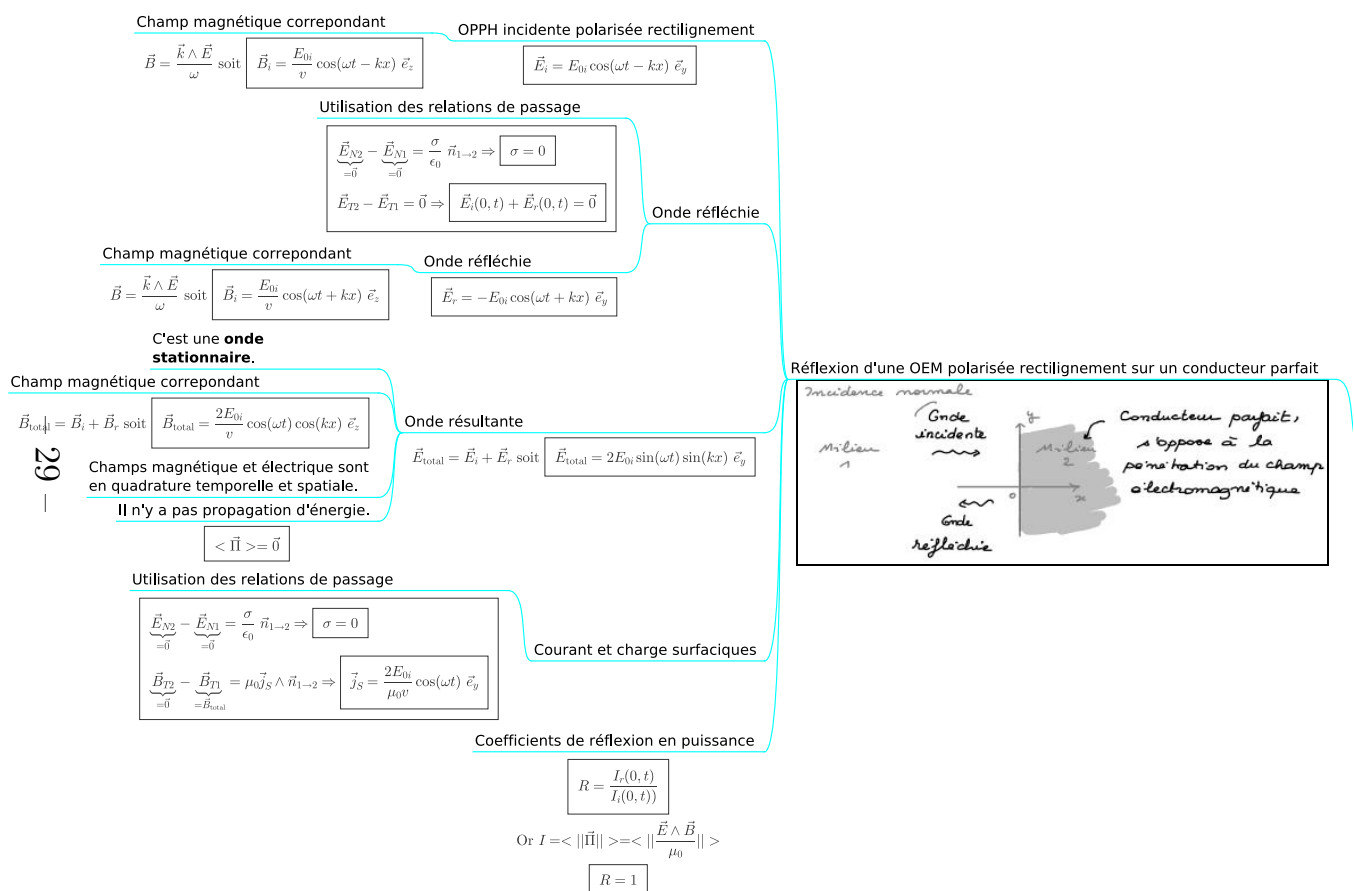
$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-k''x} e^{j\omega t}$$

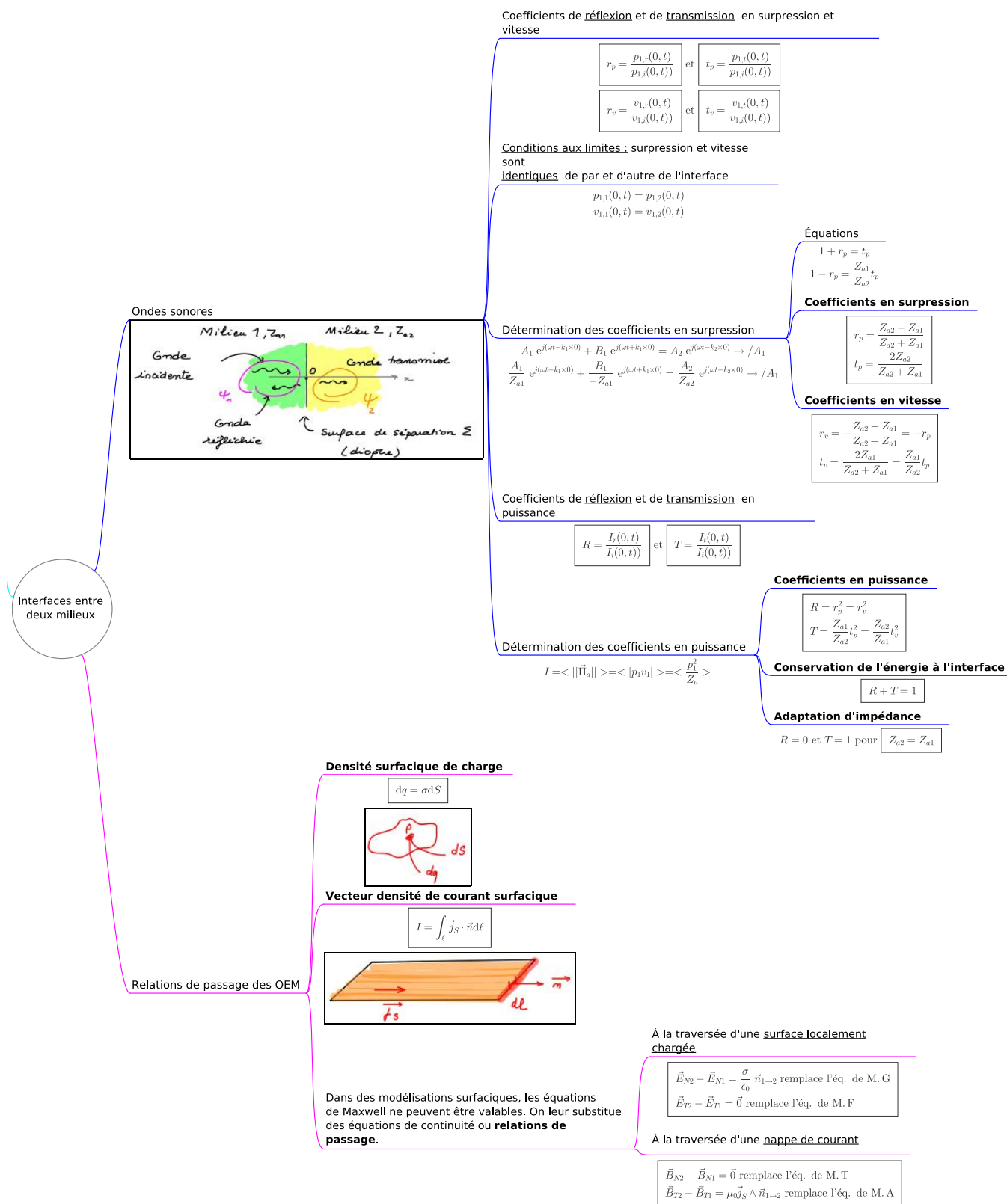
Bilan

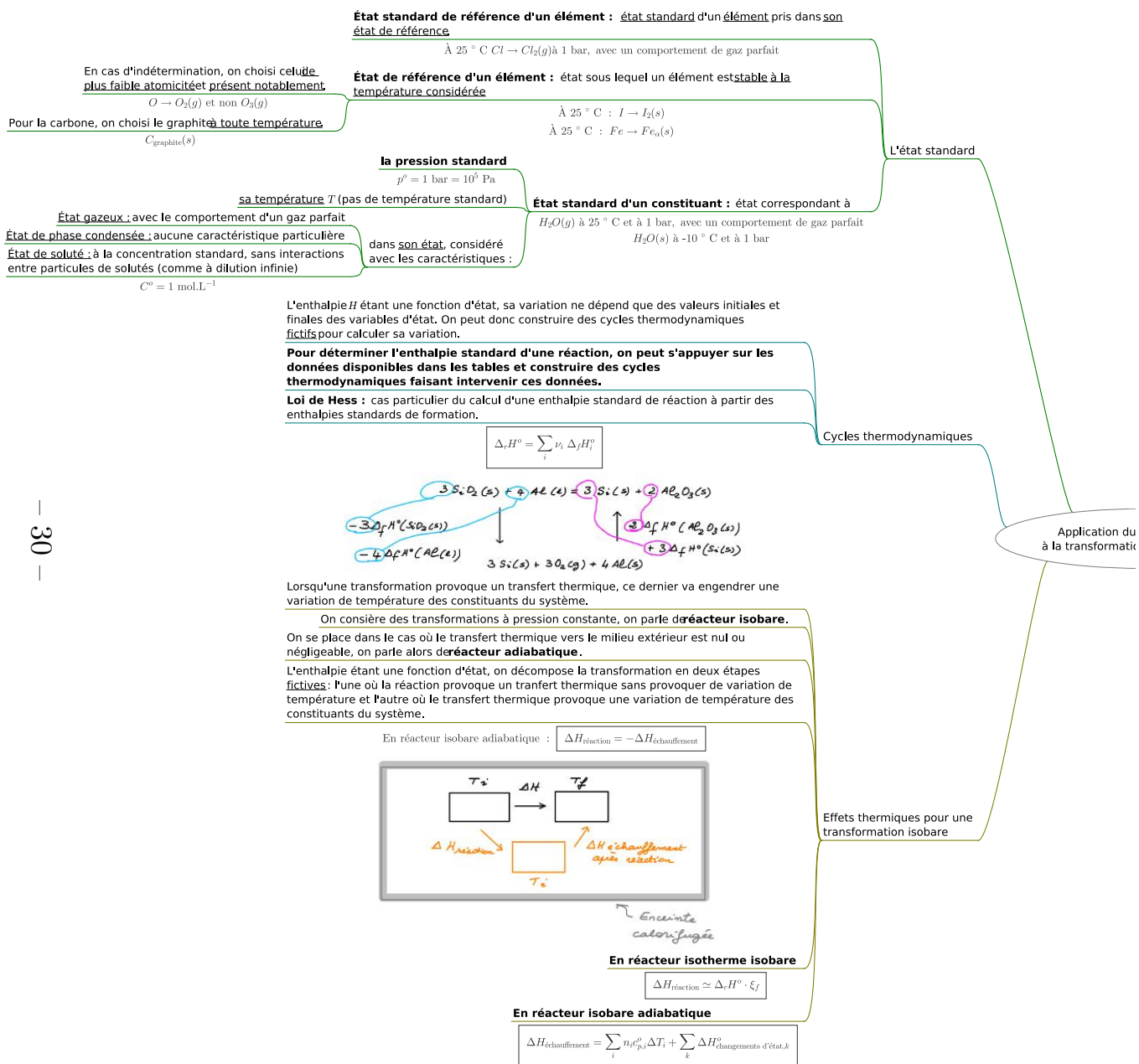


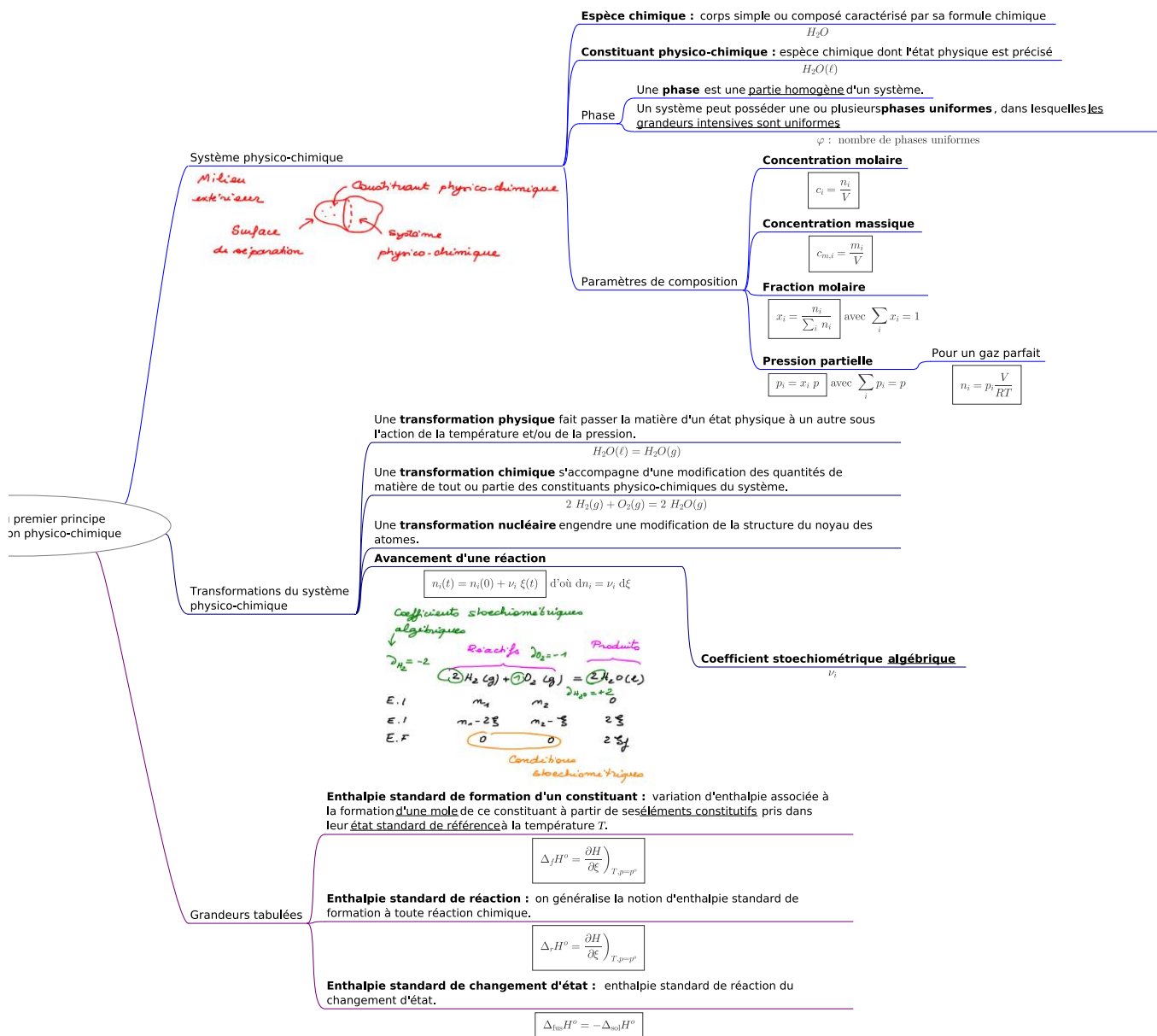
Phénomènes de linéar Absorption et

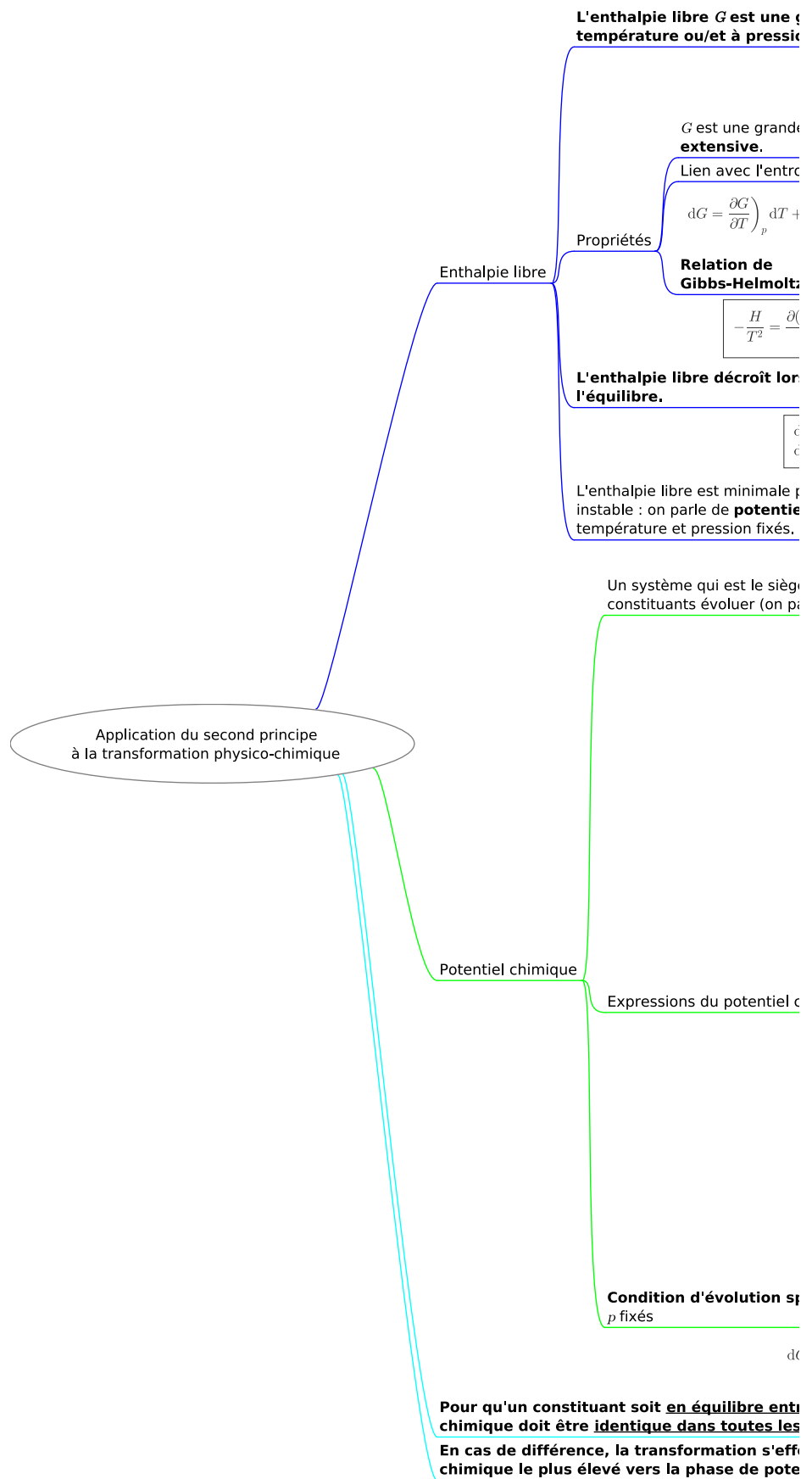












grandeur adaptée à l'étude de transformations à pression constante.

$$G = H - TS$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

pour

isothermie

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \text{ soit } S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

et

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

est d'une évolution spontanée, et est extrémale à l'équilibre.

$dG < 0$ pour une évolution spontanée
 $dG = 0$ à l'équilibre

pour un équilibre stable et maximale pour un équilibre instable
potentiel thermodynamique associé aux transformations à pression constante.

Le potentiel chimique d'une réaction chimique voit les quantités de matière de ses réactifs et produits (on parle de **système de composition variable**).

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

Potentiel chimique du constituant i

Relation d'Euler

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

Les propriétés d'un mélange ne sont en général pas la somme des propriétés des corps purs, on parle de **mélange non idéal** (et de **mélange idéal** dans le cas contraire). On notera avec une * les grandeurs associées aux corps purs.

Gaz parfait pur

$$\mu_{GP}^*(T, p) = \mu_{GP}^o(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^o} \right)$$

Mélange idéal de gaz parfaits

$$\mu_{GP,i}(T, p, \text{composition}) = \mu_{GP,i}^o(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^o} \right)$$

Pression partielle du gaz i
 $p_i = x_i p$

Constituant i d'une phase condensée

$$\mu_i(T, p, \text{composition}) = \mu_i^o(T) + RT \ln x_i$$

Fraction molaire du constituant i
 x_i

Soluté i d'une solution

$$\mu_i(T, p, \text{composition}) = \mu_i^{o,\infty}(T) + RT \ln \left(\frac{C_i}{C^o} \right)$$

Activité du constituant i

Expression générale du potentiel chimique

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i$$

$$\text{GP} : a_i = \frac{p_i}{p^o}$$

$$\text{Phase condensée} : a_i = x_i$$

$$\text{Solution} : a_i = \frac{C_i}{C^o}$$

Évolution spontanée d'un système évoluant à T et p constante.

À l'équilibre

$$dG < 0 \text{ soit } \sum_i \mu_i dn_i < 0$$

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0$$

À l'équilibre, pour plusieurs phases, son potentiel chimique est le même dans toutes les phases.

La phase de potentiel chimique le plus faible est la phase stable.

L'**approximation d'Ellingham** consiste à considérer que sur un intervalle de température où il n'y a pas de changement d'état de l'une des espèces concernées par l'équilibre :

$\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ varient peu avec la température.

On utilise alors les données tabulées :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ \quad (\text{loi de Hess})$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ \quad (\text{du fait du 3}^\circ \text{ p. de la th.})$$

Relation de Gibbs-Helmholtz

$$-\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} = \frac{d(\Delta_r G^\circ/T)}{dT}$$

La constante d'équilibre ne dépend pas de T ,
la température n'est pas un facteur d'équilibre.

$$\Delta_r H^\circ = 0$$

La réaction est **endothermique**, la constante d'équilibre augmente lorsque la température augmente.

$$\Delta_r H^\circ > 0$$

La réaction est **exothermique**, la constante d'équilibre diminue lorsque la température augmente.

$$\Delta_r H^\circ < 0$$

Relation de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Sens direct

$$\Delta_r G < 0 \text{ soit } Q_r < K^\circ$$

Sens inverse

$$\Delta_r G > 0 \text{ soit } Q_r > K^\circ$$

Sens d'évolution

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right)$$

Effet de la température

Déplacement d'équilibre

Bilan

$\xleftarrow{\text{Sens inverse}} Q_r \xrightarrow{\text{Sens direct}}$
 $K^\circ(T) \xleftarrow{\quad} \xrightarrow{\quad} K^\circ(T)$
 $T \nearrow$ pour une réaction exothermique et inversement $T \nearrow$ pour une réaction endothermique et inversement

Modification du quotient réactionnel

$Q_r \xrightarrow{\quad} Q_r \xrightarrow{\quad}$
 $Q_r \xleftarrow{\quad} \xrightarrow{\quad} Q_r$
 $\xleftarrow{\text{Sens direct}} \xrightarrow{\text{Sens inverse}}$
 $K^\circ(T)$

Équilibres chimiques

On se place dans le cas de systèmes dont la composition est fixée par la stabilité des espèces qui la compose (comme pour un temps infini), on parle de situation **sous contrôle thermodynamique** (par opposition à une situation où la composition est fixée par les vitesses relatives de formation, dite sous contrôle cinétique).

Enthalpie libre de réaction (et affinité chimique)

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = -A$$

Critère d'évolution d'un système

$$\Delta_r G \, d\xi \leq 0$$

Si $\Delta_r G = 0$: le système est à l'équilibre

Si $\Delta_r G < 0$ alors $d\xi > 0$: le système évolue dans le sens direct

Si $\Delta_r G > 0$ alors $d\xi < 0$: le système évolue dans le sens inverse

Écriture différentielle

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi$$

$$dG = -SdT + Vdp + \Delta_r G \, d\xi$$

Expressions en fonction des potentiels chimiques

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \text{ et } dn_i = \nu_i d\xi$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

Quotient réactionnel

$$\Delta_r G(T, p, \xi) = \Delta_r G^o(T) + RT \ln Q_r$$

avec $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$ le quotient réactionnel

Enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r G^o(T)$$

Constante d'équilibre

Constante d'équilibre

À l'équilibre $\Delta_r G = 0$ soit $\Delta_r G^o(T) = -RT \ln Q_{r,eq} = -RT \ln K^o(T)$

$$K^o(T) = Q_{r,eq} = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i} = e^{-\Delta_r G^o / RT}$$

Le **quotient réactionnel** prendra toujours la même valeur d'équilibre (appelée **constante d'équilibre**) pour une température donnée.

Modèle : On considère que les tranches n'échangent pas de matière entre elles toute partie située entre x et $x+dx$ peut être considérée comme un RCPA.

On réalise un bilan en exprimant le débit de sortie à partir du tableau d'avancement.

$$D_A^s = D_A^e - \nu_A \dot{\xi}$$

Première expression de la relation entre les concentrations en entrée/sortie

$$\frac{[A]^s}{[A]^e} = (1 - \alpha)$$

On fait apparaître les concentrations et le taux de conversion.

$$D_A([A]^s) = D_A([A]^e)(1 - \alpha)$$

Loi de vitesse : exemple d'une loi d'ordre 1

$$v = k [A] = k [A]^1$$

Seconde expression de la relation entre les concentrations en entrée/sortie

$$\frac{[A]^s}{[A]^e} = e^{-k\tau}$$

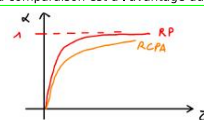
On fait apparaître les concentrations et la vitesse de réaction.

$$D_A([A](x+dx)) = D_A([A](x)) - vV$$

Expression du taux de conversion

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau}$$

La comparaison est à l'avantage du RP



On exprime la variation d'enthalpie massique.

$$\Delta h = c_p(T_s - T_e) + \frac{\Delta_r H^0 \dot{\xi}}{D_m}$$

On exprime l'avancement par unité de temps en fonction du taux de conversion

$$\dot{\xi} = \alpha D_V [A]^e$$

On obtient l'équation thermochimique.

$$D_V (\mu_{eau}^e(T_s - T_e) + \Delta_r H^0 \alpha [A]^e) = p_{th}$$

On applique le premier principe en version industrielle.

$$D_m \Delta h = p_{th}$$

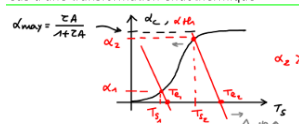
Équation thermodynamique

$$\alpha_{th} = \frac{\mu_{eau}^e(T_s - T_e)}{\Delta_r H^0 [A]^e}$$

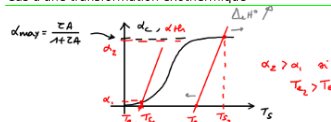
Équation cinétique (cinétique d'ordre 1)

$$\alpha_c = \frac{\tau A e^{-E_a/RT_s}}{1 + \tau A e^{-E_a/RT_s}}$$

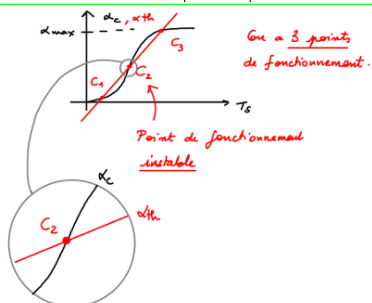
Cas d'une transformation endothermique



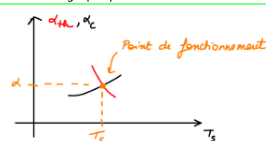
Cas d'une transformation exothermique



Cas d'une transformation exothermique avec 3 points de fonctionnement



Résolution graphique

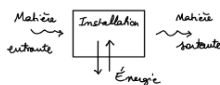


Étude thermique d'un RCPA

$$T_s \neq T_e$$

... Fonctionnement avec un flux thermique $p_{th} \neq 0$

Dans l'industrie les réacteurs chimiques sont des systèmes **ouverts** : de la matière entre en continu (entrée) et de la matière sort en continu (sortie).



Entrée : réactifs

Sortie : produits et réactifs

On travaille à l'échelle industrielle, c'est à dire du mètre cube.

Débit molaire

$$D_A = \frac{D_{m,A}}{M_A}$$

Débit massique en constituant A

$$D_{m,A} \text{ (kg.s}^{-1}\text{)}$$

Les débits s'ajoutent algébriquement.

$$D_{m,tot} = \sum_i v_i D_{m,i}$$

Flux entrant
 $v_i = +1$

Flux sortant
 $v_i = -1$

En régime stationnaire le débit massique se conserve.

$$D_{m,tot}^* = D_{m,tot}^*$$

Avancement par unité de temps

$$\xi = \frac{d\xi}{dt}$$

Exemple de la synthèse de l'acide sulfanilique

	$\text{A: } \text{PhNH}_2$	H_2SO_4	H_2SO_4	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	H_2O
Entrée	6,47	4,93	0	1,71	
Sortie	$6,47 - 1,5$	$4,93 - 1,5$	1,5		$1,71 + 1,5$

Débit molaire entrant d'acide sulfanilique

Taux de conversion

$$\alpha = \frac{\xi}{\xi_{max}}$$

Défini par rapport au réactif limitant
 ξ_{max}

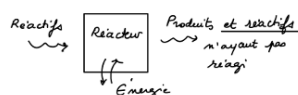
On peut le faire apparaître dans le tableau d'avancement

	PhNH_2	H_2SO_4	H_2SO_4	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	H_2O
Entrée	6,47	4,93	0	1,71	
Sortie	$6,47 - 4,93\alpha$	$4,93(1-\alpha)$	$4,93\alpha$		$1,71 + 4,93\alpha$

Vitesse de réaction

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{\xi}{V}$$

On peut toujours faire des tableaux d'avancement mais temporels.



procédés industriels continus

Conservation du débit volumique

$$D_V^* = D_V^*$$

Unique réaction chimique

Écoulements incompressibles et homogènes

Lien avec la concentration molaire

$$D_A = [A] D_V$$

Lien avec le débit massique

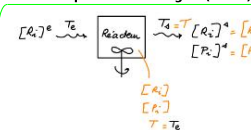
$$D_m = \mu D_V$$

Temps de passage

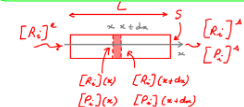
$$\tau = \frac{V}{D_V}$$

Temps pour qu'un volume égal à celui du réacteur soit passé dans celui-ci

Réacteur parfaitement agité (RCPA)



Réacteur piston (RP)



Cinétique en réacteur ouvert isotherme

$$T_s = T_e$$

Modèle : On considère que les réactifs entrants sont **mélangés instantanément** et que la concentration des réactifs et des produits est **la même dans le réacteur et à sa sortie**.

On réalise un bilan en exprimant le débit de sortie à partir du tableau d'avancement.

$$D_A^* = D_A^* - v_A \xi$$

On fait apparaître les concentrations et le tau de conversion.

$$D_V [A]^* = D_V [A]^* (1 - \alpha)$$

Première expression de la relation entre les concentrations en entrée/sortie et le tau de conversion.

$$\frac{[A]^*}{[A]^*} = (1 - \alpha)$$

On fait apparaître les concentrations et la vitesse de réaction.

$$D_V [A]^* = D_V [A]^* - v V$$

Loi de vitesse : exemple d'une loi d'ordre 1

$$v = k [A] = k [A]^*$$

Seconde expression de la relation entre les concentrations en entrée/sortie

$$\frac{[A]^*}{[A]^*} = \frac{1}{1 + k\tau}$$

RCPA

$$T_s = T_e$$

Loi d'Arrhénius

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Énergie d'activation

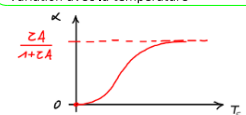
Facteur pré-exponentiel

Expression du taux de conversion

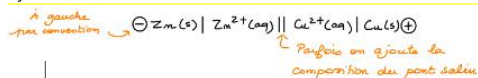
$$\alpha = \frac{\tau A e^{-E_a/RT}}{1 + \tau A e^{-E_a/RT}}$$

Variation avec la température

$$\alpha = \frac{k\tau}{1 + k\tau}$$



Symbole

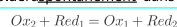


— 34 —

On se place hors situation d'équilibre et on calcule les potentiels correspondants.

$$\ln \frac{Q_r}{K^o} = -\frac{n_{\text{écl}} \mathcal{F}}{RT} (E_{\text{calc},2} - E_{\text{calc},1})$$

Une réaction d'oxydoréduction évoluera spontanément dans le sens direct (et inversement) si :

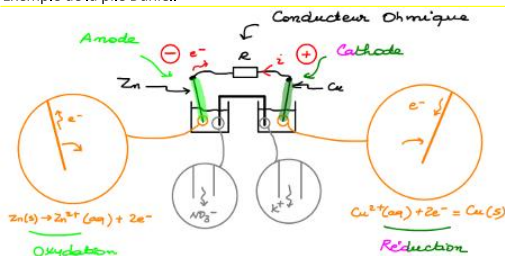


$$E_{\text{calc}}(\text{Ox}_2/\text{Red}_2) > E_{\text{calc}}(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)$$



Évolution d'un système électrochimique

Exemple de la pile Daniell



Le travail électrique délivré au maximum par une pile correspond à la diminution de son enthalpie libre.

$$W' \leq \Delta G$$

L'enthalpie libre de réaction est liée à la f.e.m de la pile :

$$\Delta_r G = -n_{\text{écl}} \cdot \mathcal{F} \cdot e \quad \text{avec } e = E_{\ominus} - E_{\oplus}$$

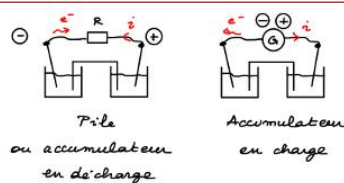
Unité

A.h ou souvent mA.h

Capacité d'une pile

$$\Delta q = I \cdot \Delta t \quad \text{avec } I \text{ un courant fictif constant délivrable pendant } \Delta t$$

En fournissant de l'énergie électrique à un système siège d'une réaction d'oxydoréduction, il est possible de forcer la réaction dans le sens inverse de la réaction spontanée. On parle d'électrolyse.

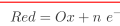


Électrolyse

Thermodynamique des réactions d'oxy

Thermodynamique des
oxydoréductions

Loi de Nernst : Pour une électrode associée à un couple oxydant/réducteur, lorsque la composition macroscopique n'évolue pas on lui associe un potentiel électrique :



$$E = E^o + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\prod_i a_i^{n_i} \right)$$

avec $\mathcal{F} = N_A e \simeq 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ la constante de Faraday

Lien enthalpie libre standard - potentiel standard

Pour une demi-équation $Red = Ox + n e^-$

$$\Delta_r G^o = n \mathcal{F} E^o(Ox/Red)$$

La relation est opposée si la demi-équation est inversée.

L'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydoréduction s'obtient en combinant les enthalpies libres standard associées aux demi-équations correspondantes.

$$\Delta_r G^o = \sum_i \alpha_i \Delta_r G_i^o$$

Détermination d'une constante d'équilibre

Calcul de la constante d'équilibre (rappel)

Pour un équilibre

$$K^o = e^{-\frac{\Delta_r G^o}{RT}}$$

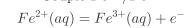
L'électrode standard à hydrogène (ESH) est l'électrode de référence.

Couple H^+/H_2

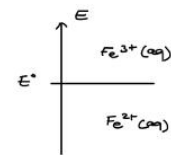
$$E = 0 \text{ à toute température}$$

On peut alors tracer des **diagrammes de prédominance**.

Couple Fe^{3+}/Fe^{2+}



$$E = E^o + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[Fe^{3+}(aq)]}{[Fe^{2+}(aq)]} \right)$$

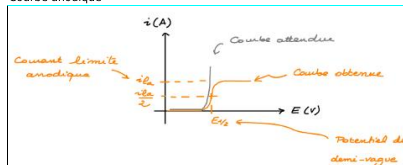


Autre expression de la loi de Nernst

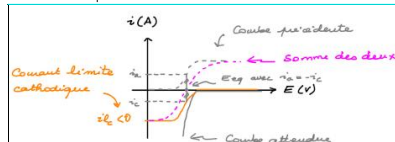
$$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 \simeq 0,06 \text{ V à } 25^\circ \text{ C}$$

$$E = E^o + \frac{0,06}{n} \log \left(\prod_i a_i^{n_i} \right) \text{ à } 25^\circ \text{ C}$$

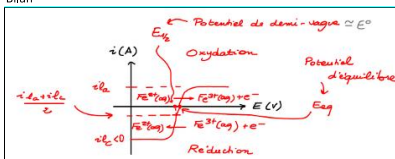
Courbe anodique



Courbe cathodique



Bilan



Les courbes intensité - potentiel peuvent présenter un **palier de diffusion**, dû à l'impossibilité pour les particules de **diffuser plus rapidement** au voisinage de l'électrode.

Coefficient de proportionnalité, dépend du coefficient de diffusion, de l'épaisseur de la couche de diffusion, etc...

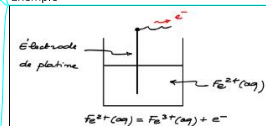
Nombre d'électrons mis en jeu
Surface de l'électrode
Concentration en réactifs

L'intensité du **courant limite** peut être modélisée par la loi :

$$i_l = m \cdot n \cdot F \cdot S \cdot c$$

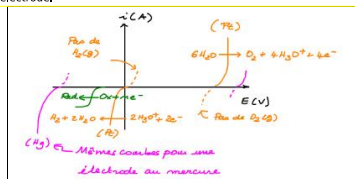
On parle de **système rapide**.

Exemple



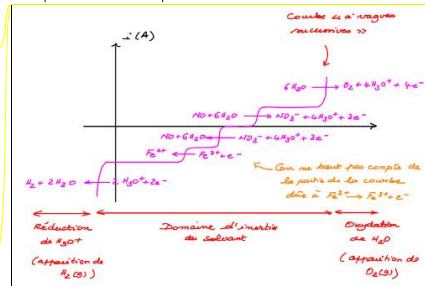
Mise en évidence de la **limitation** par le transfert de matière

Le **domaine d'inertie du solvant** dépend de la nature de l'électrode.



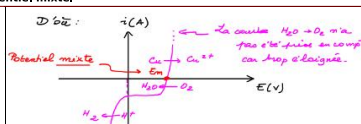
Pour étudier une espèce, il faut que sa courbe intensité - potentiel soit dans le domaine d'inertie du solvant pour une électrode donnée, on dit que l'espèce est **électroactive**.

Exemple d'une courbe complète



Cinétique d'oxyd.

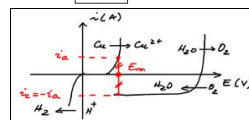
Le potentiel de courant nul, dû à des espèces appartenant à deux couples différents est appelé **potentiel mixte**.



Il correspond au cas où courant anodique et courant cathodique, sont opposés, **Plus cette vitesse commune est grande, plus la réaction directe est rapide.**

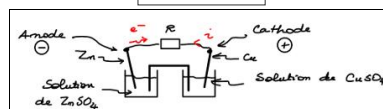
Potentiel mixte

$$i_a = -i_c \text{ pour } E = E_m$$



La réaction s'effectue entre deux couples, le courant à l'anode doit être l'opposé du courant à la cathode.

$$i(\text{anode}) = -i(\text{cathode})$$



Exemple de la pile à hydrogène

$$u = c - r i \approx \Delta E^\circ + (\eta_a - \eta_c) - r i$$

Tension à vide

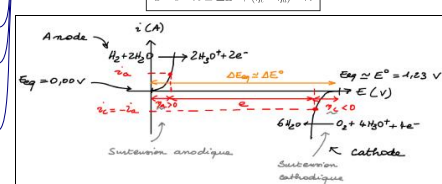
$$\Delta E^\circ \approx \Delta E^\circ$$

f.e.m

$$c \approx \Delta E^\circ + (\eta_a - \eta_c)$$

alors de r

Résistance interne (électrodes, électrolyte, pont salin, etc...)

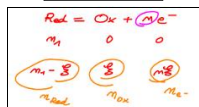


Piles

En cinétique hétérogène, on définit une **vitesse surfacique de réaction électrochimique** :

$$v = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{S} \frac{dn_{red}}{dt} = \frac{1}{S} \frac{dn_{ox}}{dt} = \frac{1}{nS} \frac{dn_e}{dt}$$

$$v = \frac{1}{nS} \frac{dn_e}{dt} = \frac{1}{nFS} i$$



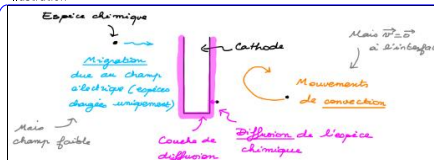
L'intensité du courant électrique reflète la vitesse de la réaction électrochimique.

Migration (due au champ électrique)

Convection (mouvements de la solution)

Diffusion (au voisinage de l'électrode)

Illustration

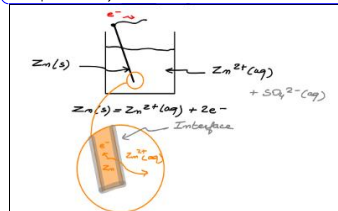


Transport de matière (entre la solution et l'électrode)

Transfert de charge (à l'interface électrode/solution)

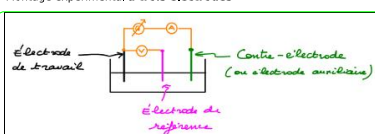
Il dépend de la température et du potentiel imposé à l'électrode.

Exemple d'une oxydation



Associée à une électrode

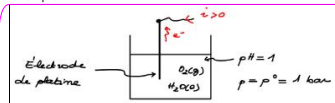
Montage expérimental à trois électrodes



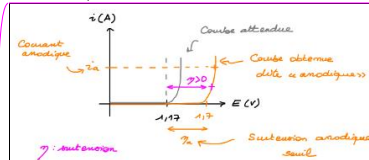
Courbe intensité - potentiel

On parle de **système lent**.

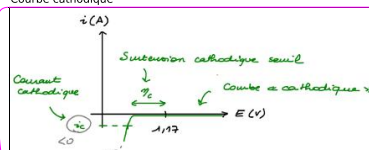
Exemple



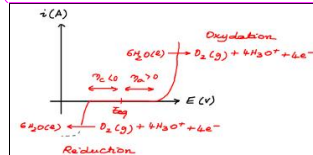
Courbe anodique



Courbe cathodique



Bilan



Dans un système lent, apparaît des **surtensions anodique et cathodique** seuils. Elles dépendent principalement du couple, du pH et de la nature de l'électrode.

Rendement faradique

$$R_f = \frac{\text{Quantité d'e}^- \text{ ayant servi à la purification}}{\text{Quantité d'e}^- \text{ ayant circulé}}$$

d.d.p à imposer

$$u = \Delta E + ri \approx \Delta E^0 - (\eta_c - \eta_a) + ri$$

Le choix de l'électrode est crucial pour sélectionner la réaction électrochimique voulue.

Electrolyseurs

