

Cartes mentales de Physique-Chimie

MPSI/PCSI

adaptées pour le programme de PSI

P.E LEROY - G. FROEHLICHER

31 août 2024

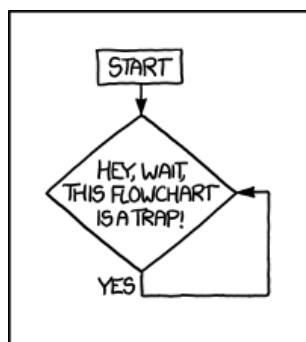
Résumé

Vous trouverez dans ce document l'ensemble des cartes mentales correspondant au cours de Physique-Chimie de la classe de première année MPSI, adaptées pour correspondre au programme de PSI.

Bon courage !

P.E LEROY

G. FROEHLICHER



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/>

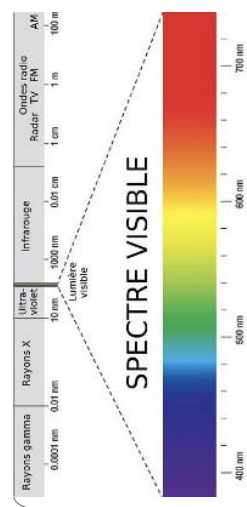
ou écrivez à

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

Table des matières

Ondes et signaux	4
OS1 - Fondements de l'optique géométrique	4
OS2 - Lentilles minces	5
OS3 - Fondements de l'électrocinétique	6
OS4 - Circuits linéaires du premier ordre	7
OS5 - Oscillateurs libres	8
OS6 - Oscillateurs forcés	9
OS7 - Filtrage linéaire	10
OS8 - Propagation d'un signal	11
OS9 - Le champ magnétique et ses actions	12
OS10 - Induction électromagnétique	13
OS11 - Introduction à la physique quantique	14
Mouvements et interactions	15
MI1 - Description et paramétrage du mouvement d'un point	15
MI2 - Lois de Newton	16
MI3 - Approche énergétique du mouvement d'un point	17
MI4 - Mouvement de particules chargées dans des champs E et B uniformes et stationnaires	18
MI5 - Théorème du moment cinétique d'un point	19
MI6 - Mouvement dans un champ de force centrale conservatif	20
MI7 - Mouvement d'un solide	21
L'énergie : conversion et transfert	22
ECT1 - Descriptions des systèmes thermodynamiques à l'équilibre	22
ECT2 - Premier principe et bilans d'énergie	23
ECT3 - Second principe et bilans d'entropie	24
ECT4 - Transformation monobare et changement d'état d'un corps pur	25
ECT5 - Machines thermiques	26
Constitution et transformations de la matière	27
CTM1 - Description d'un système chimique et évolution vers l'état final	27
CTM2 - Évolution temporelle d'un système chimique	28
CTM3 - Structure et interactions des entités chimiques	29
CTM4 - Structure et propriétés physiques des solides	30
CTM5 - Réactions acido-basiques	31
CTM6 - Réactions de dissolution et précipitation	32
CTM7 - Réactions d'oxydo-réduction	33
CTM8 - Diagrammes potentiel-pH	34
Méthodes	35
Équations différentielles en Physique	35

Rayonnement électromagnétique perceptible par l'oeil humain
 $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$

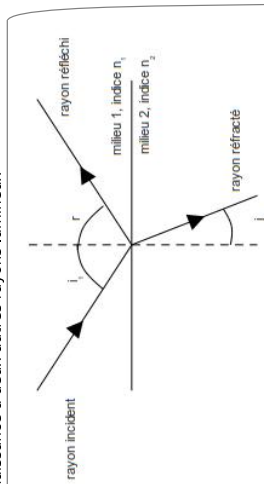


La lumière visible

On modélise la lumière par un ensemble de rayons lumineux.

Modèle géométrique de la lumière

On néglige les phénomènes ondulatoires (diffraction, interférences, polarisation, etc.).
 Un rayon lumineux qui arrive sur un dioptre donne naissance à deux autres rayons lumineux



Rayons incident et réfléchi sont dans le même plan.

Egalité des angles incident et réfléchi

$$i_1 = r$$

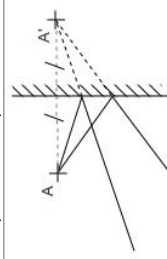
Relation fondamentale

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$$

Si l'indice du second milieu est inférieur, il existe un angle limite au delà duquel il n'y a plus de réfraction.

$$i_l = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

Exemple du miroir plan

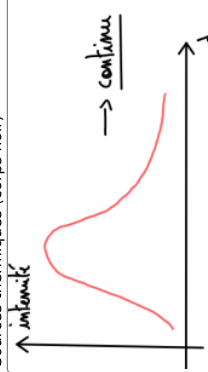


Fondements de l'optique géométrique

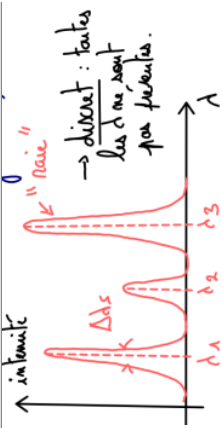
Les sources

Primaires : elle émettent leur propre lumière (LED, soleil, etc.)

Sources thermiques (corps noir)



Sources à luminescence (d'excitation d'atomes)



Secondaires : elle réfléchissent la lumière qui leur parvient (objets, lune, etc.)

Célérité (vitesse) dans le vide (m/s)

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

Longueur d'onde dans le vide (m) d'une onde monochromatique

Fréquence (Hz) et période (s)

$$\nu = \frac{1}{T}$$

Longueur d'onde dans le vide (m)

$$\lambda_0 = c T = \frac{c}{\nu}$$

Longueur d'onde dans un milieu (m) d'une onde monochromatique

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{n}$$

Indice du milieu n (sans unité)

$$n = \frac{c}{v}$$

Célérité dans un milieu v (m/s)

$$v = \frac{\lambda}{T} = \lambda \nu$$

"Couleur"

Système optique

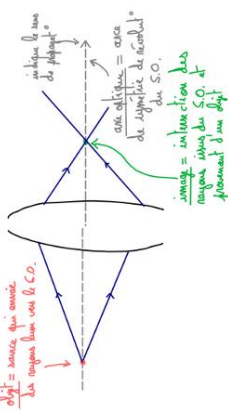


Image réelle/virtuelle
Image réelle : elle peut se former sur un écran (les rayons convergent à la sortie du S.O.).
Image virtuelle : elle ne peut pas se former sur un écran (les rayons divergent à la sortie du S.O.).

Stigmatisme rigoureux : l'image d'un point A est un point A'. Les points A et A' sont distoigués.

Stigmatisme approché : l'image d'un point A est quasiment un point (une tache).

Les conditions de Gauss permettent de considérer un stigmatisme approché comme rigoureux.

Il y a réfraction à chaque interface verre/air.

Convergente

Divergente

Les lentilles minces

Convergente

Divergente

Lentilles minces

Image réelle

Objet virtuel

3 rayons caractéristiques

Rayon objet = tout rayon passant par F avant d'arriver à l'axe optique.

Centre optique = les rayons ne sont pas déviés.

Rayon parallèle = tout rayon parallèle à l'axe optique.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Formation d'une image

3 rayons caractéristiques

Rayon objet = tout rayon passant par F avant d'arriver à l'axe optique.

Centre optique = les rayons ne sont pas déviés.

Rayon parallèle = tout rayon parallèle à l'axe optique.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Rayon focal = tout rayon passant par F'.

Formules

Vergence
 $V = \frac{1}{f}$
 $f' = OF' = -OF$

Distance focale

Grandissement

$\gamma = \frac{AB}{A'B} = \frac{OA'}{OA}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

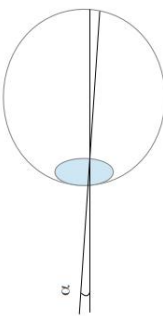
Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

Relation de conjugaison de Newton

$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

L'oeil



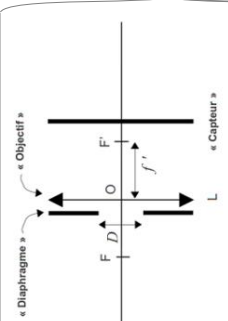
Résolution angulaire
 $\alpha \approx 1/60^\circ \approx 3 \times 10^{-4} \text{ rad}$

L'oeil au repos voit nettement les objets très éloignés (infini). Il n'accomode pas.

Les instruments d'optique doivent être réglés pour donner une image à l'infini.

Accommodation

L'appareil photographique



- l'ouverture du diaphragme :

La quantité de lumière reçue par le capteur dépend de :

- la durée d'exposition.

La profondeur de champ est la zone où un objet paraît net.

- Si $G > 1$, l'image nous paraît plus grosse

- Si $G < 1$, l'image nous paraît moins grosse

Objet proche

Objet éloigné

Objet proche

Objet éloigné

Objet proche

Objet éloigné

Objet proche

Objet éloigné

Objet proche

Objet éloigné

Objet proche

Objet éloigné

Objet proche

Objet éloigné

Objet proche

Objet éloigné

Sous l'effet d'une tension ou différence de potentiel (différence d'état électrique) entre 2 points d'un milieu conducteur, un courant électrique (mouvement de charges électriques) va naître.

Charge électrique
 $q = Z \cdot e$
 Charge élémentaire
 $e \approx 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
 Exemples : électrons (-e), cations (+Z.e), anions (-Z.e).

Tension u (V) : différence de potentiel (état électrique) entre 2 points A et B d'un milieu conducteur
 Sous l'effet d'une tension, une particule chargée subit une action mécanique (force).
 $u_{AB} = V_A - V_B$

Courant i (A) : quantité de charge électrique qui passe par une section de conducteur par unité de temps
 $i = \frac{dq}{dt}$

Se mesure avec un **voltmètre**
 Branché entre 2 points (en dérivation)

Se mesure avec un **ampèremètre**
 Branché pour que le courant le traverse (en série)

C'est l'approximation des régimes quasi stationnaires.
 L'AROS Une perturbation périodique se répète dans tout le circuit si :
 $L \ll \lambda$

Lois de Kirchhoff
 Loi des nœuds
 $i_1 + \dots + i_2 + i_3 + \dots = 0$
 Loi des mailles
 $-u_1 + u_2 + u_3 + \dots = 0$

Classement des dipôles
 Passifs
 Actifs
 Puissance
 $p(W) = u(V) \times i(A)$

La résistance
 Association en série
 $R_{eq} = R_1 + R_2 + \dots$
 Association en parallèle
 $\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots$

Modèles de Thévenin - Norton pour les générateurs
 Générateur de tension
 Générateur de courant
 Équivalence des deux modèles
 $E = r \times i$

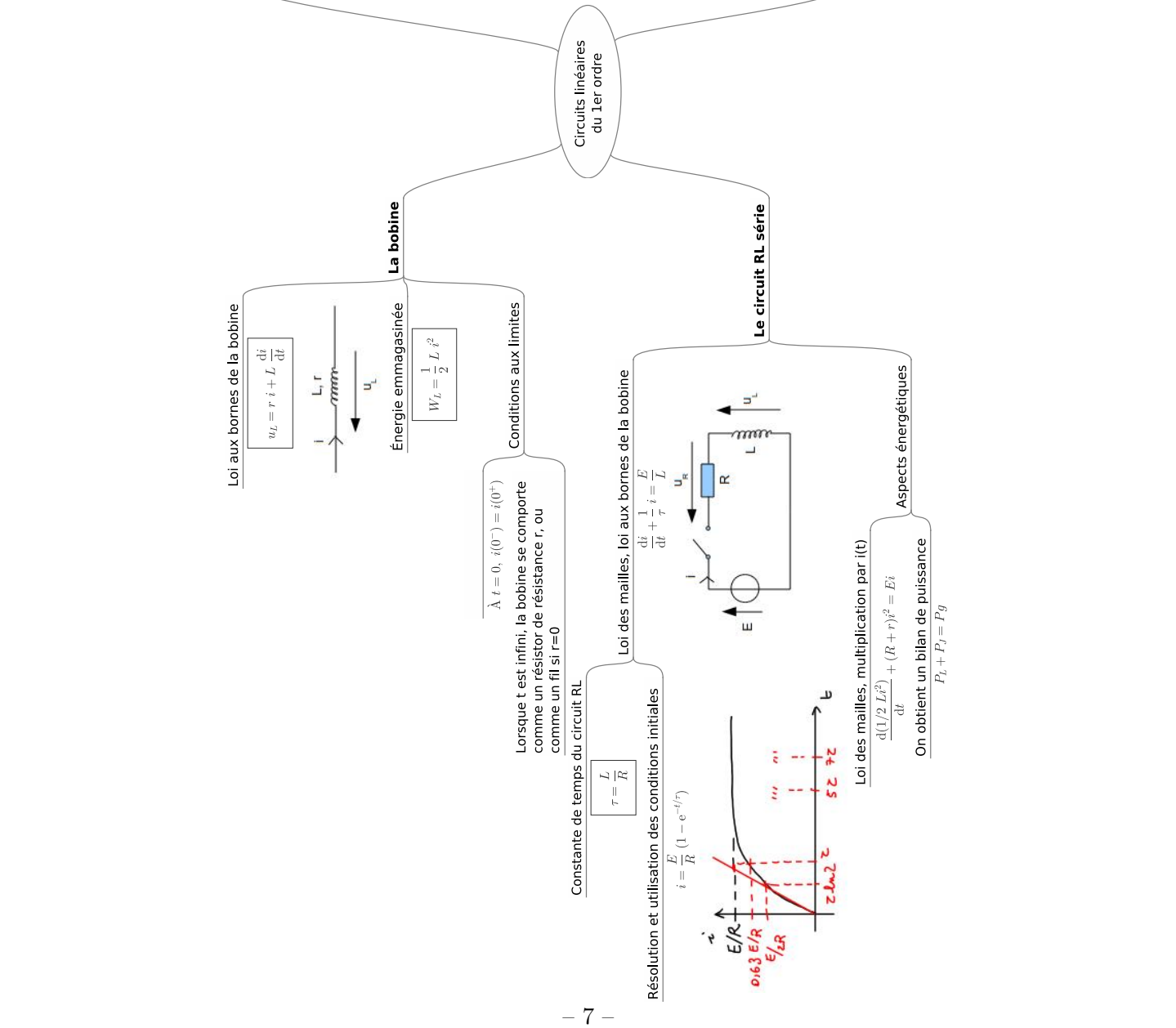
Lois dérivées
 Loi de Pouillet
 Loi des nœuds en terme de potentiels
 Configuration
 $V_N = \frac{V_1/R_1 + V_2/R_2 - i_3 + V_4/R_4 + \dots}{1/R_1 + 1/R_2 + 1/R_4 + \dots}$

Puissance dissipée par effet Joule
 Loi d'Ohm
 $u_i(V) = R_i(\Omega) \times i_i(A)$
 Schéma
 $p(W) = u(V) \times i(A) = R i^2$

Pont diviseur de tension
 $u_n = u \times \frac{R_n}{R_1 + R_2 + \dots}$
 Schéma

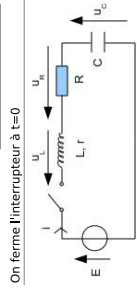
Pont diviseur de courant
 $i_n = i \times \frac{1/R_n}{1/R_1 + 1/R_2 + \dots}$
 Schéma

Si un appareil peut être modélisé par un résistor, sa résistance constitue sa résistance d'entrée.
Si un appareil peut être modélisé par un générateur de Thévenin, sa résistance constitue sa résistance de sortie.
 Pour transférer un maximum de puissance entre deux appareils, résistance d'entrée et de sortie doivent avoir la même valeur.



Un oscillateur amorti est un système physique décrit par une fonction h telle que l'ED est de la forme :

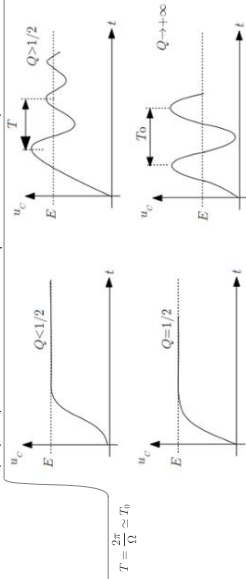
$$\ddot{x} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{x} + \omega_0^2 x = \omega_0^2 h_{eq}$$



Pulsation propre et facteur de qualité

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}, \quad Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}}$$

3 cas (cf. carte mentale sur les équations différentielles)



Oscillateur amorti

Oscillateurs libres

Oscillateur harmonique

Un oscillateur harmonique est un système physique décrit par une fonction g telle que l'ED est de la forme :

$$\ddot{y} + \omega_0^2 y = \omega_0^2 g_{eq}$$

Solution

$$g(t) = A \cos(\omega_0 t) + B \sin(\omega_0 t) + g_{eq}$$

Pulsation propre

Système : masse, assimilée à un point matériel

Référentiel : Terrestre, supposé galiléen

Repère : cartésien, axe horizontal Ox

BDF : poids, réaction normale, force de rappel

Application du PFD

$$m \ddot{x} = \vec{P} + \vec{R} + \vec{f}$$

Projection et utilisation des lois

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

$$m \ddot{y} = R - mgy = 0$$

Équation différentielle

$$\ddot{x} + \frac{k}{m} x = \frac{k}{m} l_0$$

Pulsation propre

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

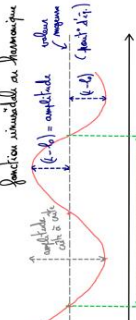
Solution

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

Détermination de A et B avec les conditions initiales

$$x(t) = (L - l_0) \cos(\omega_0 t) + l_0$$

Exemple du système masse-ressort horizontal



fonction sinusoidale au maximum

$x(t) = l_0 \cos(\omega_0 t)$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

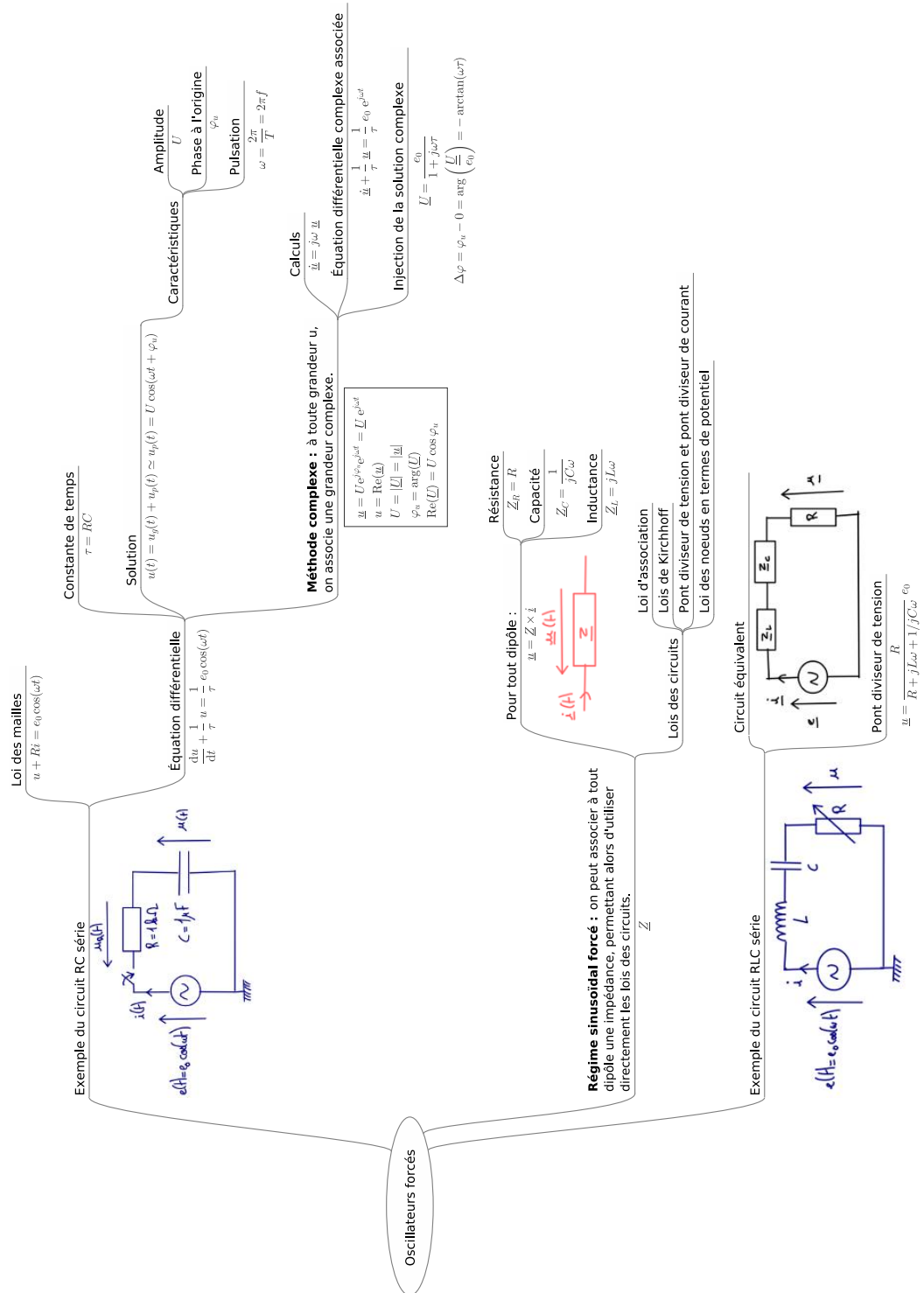
$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

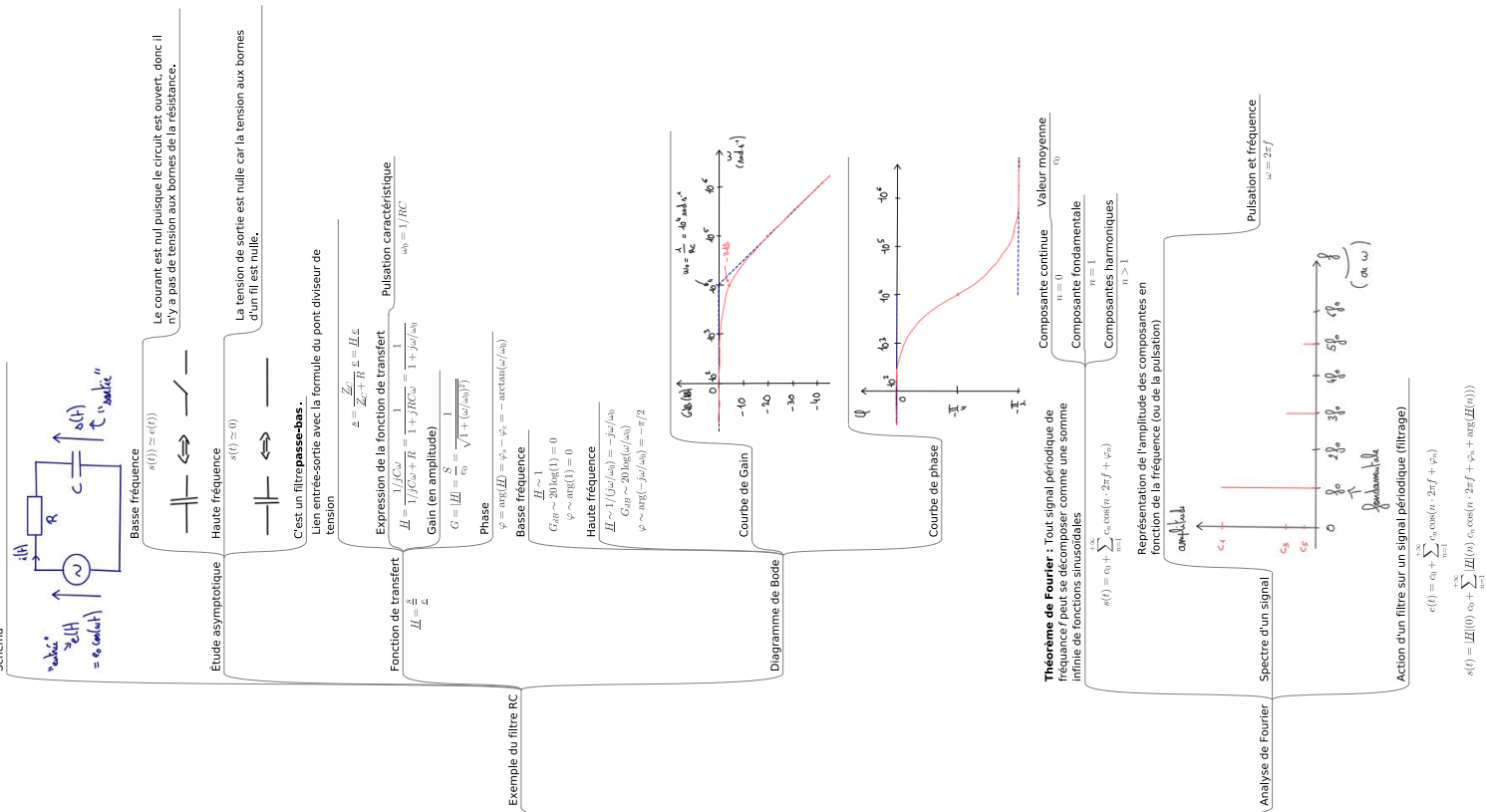
$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$

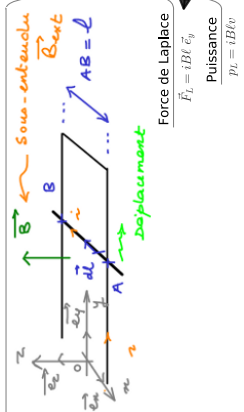
$\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$





La **force de Laplace** est la force magnétique s'exerçant sur un milieu conducteur parcouru par un courant et plongé dans un champ magnétique extérieur

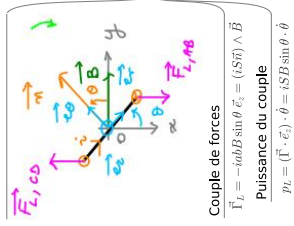
$$\vec{F}_L = \int_L i d\vec{l} \wedge \vec{B}$$



Exemple des rails de Laplace

Force de Laplace
 $\vec{F}_L = iB \vec{e}_y$
 Puissance
 $p_L = iBv$

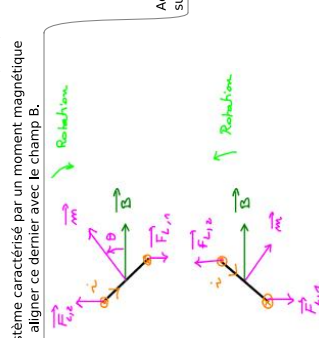
Puissance de la force de Laplace
 $p_L = \vec{F}_L \cdot \vec{v}$



Couple de forces
 $\vec{\Gamma}_L = -i \vec{a} \wedge B \sin \theta \vec{e}_z = (iS \sin \theta) \wedge \vec{B}$
 Puissance du couple
 $p_L = (\vec{\Gamma}_L \cdot \vec{e}_z) \cdot \dot{\theta} = iS B \sin \theta \cdot \dot{\theta}$

Couple magnétique
 $\vec{\Gamma}_L = \vec{m} \wedge \vec{B}$

Sens cohérent de l'écart angulaire avec celui de l'axe de rotation
 Un système caractérisé par un moment magnétique tend à aligner ce dernier avec le champ B.



Application : utilisation d'un champ magnétique tournant pour mettre en mouvement un aimant.

Aimants

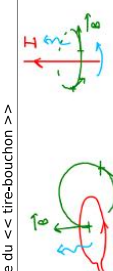
Grandeur vectorielle caractérisant l'influence magnétique d'une source
 $\vec{B}(M, t)$
Courants électriques
 Force magnétique s'exerçant sur une charge ponctuelle
 $\vec{F}_m = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B}$

Ordres de grandeur
 Champ terrestre
 $B \approx 4,7 \times 10^{-5} \text{ T}$
 Bobine usuelle
 $B \approx 10 \text{ mT}$
 Aimant usuel
 $B \approx 0,1 \text{ à } 1 \text{ T}$
 Appareil d'IRM
 $B \approx 3 \text{ T}$

Courbes tangentes aux vecteurs champ magnétique

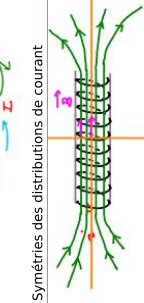


Des lignes de champ serrées indiquent un champ intense
 Règle du << tire-bouchon >>



Orientation

Symétries des distributions de courant

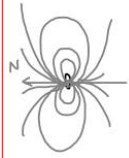


Constations
 $\vec{B} \in \Pi^*$
 $\vec{B} \perp \Pi$

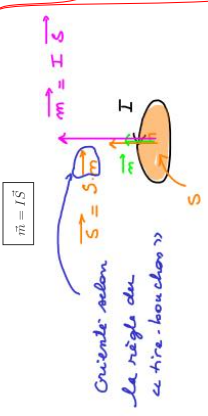
L'intersection des plans d'antimymétrie qui passent par M donne la direction du champs magnétique.
 Un plan de symétrie qui passe par M indique que le champ magnétique lui est orthogonal.

Invariances
 Une invariance de la distribution de courant selon une coordonnée engendre une indépendance de la norme du champ magnétique selon celle-ci.

Champ magnétique créé par cette spire



Moment magnétique d'un dipôle magnétique

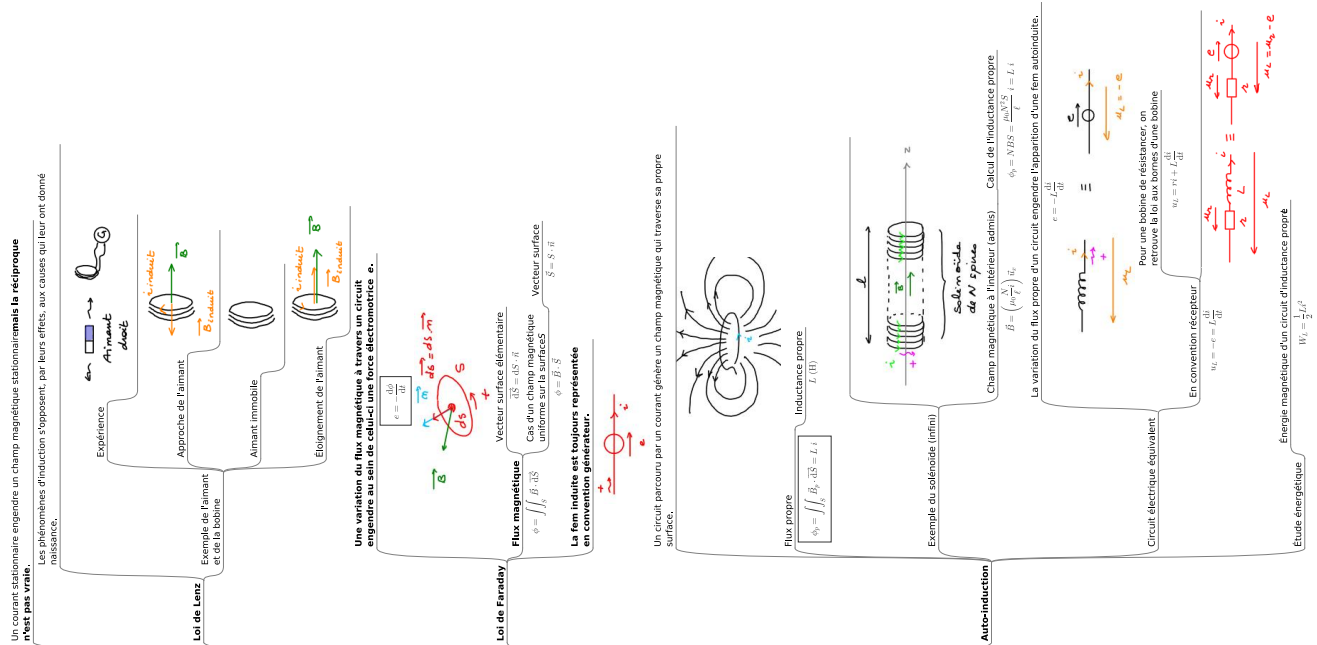
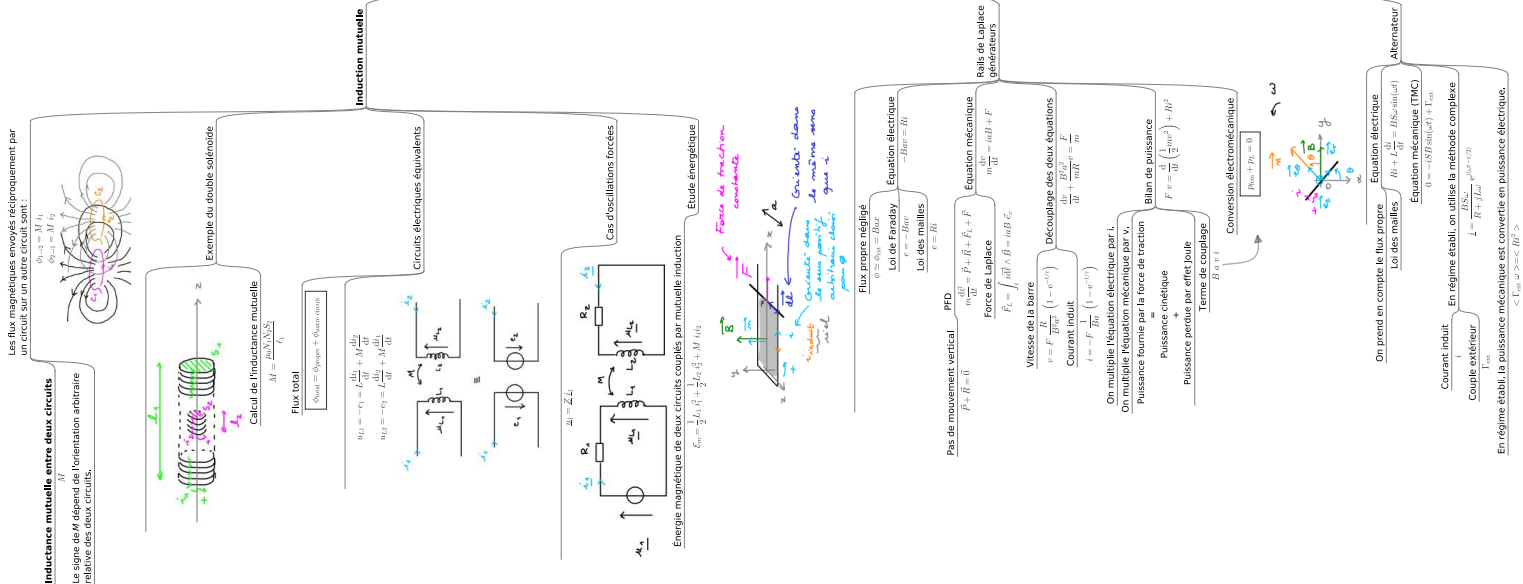


A grande distance les lignes de champ d'une spire sont proches de celles de n'importe quelle source : on étend la notion de moment magnétique à toutes les sources, alors appelées **dipôles magnétiques**.

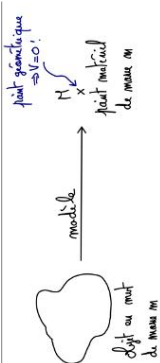


Exemples

Aimant : $m \approx 10 \text{ A.m}^2$
 Terre : $m \approx 7,9 \times 10^{22} \text{ A.m}^2$

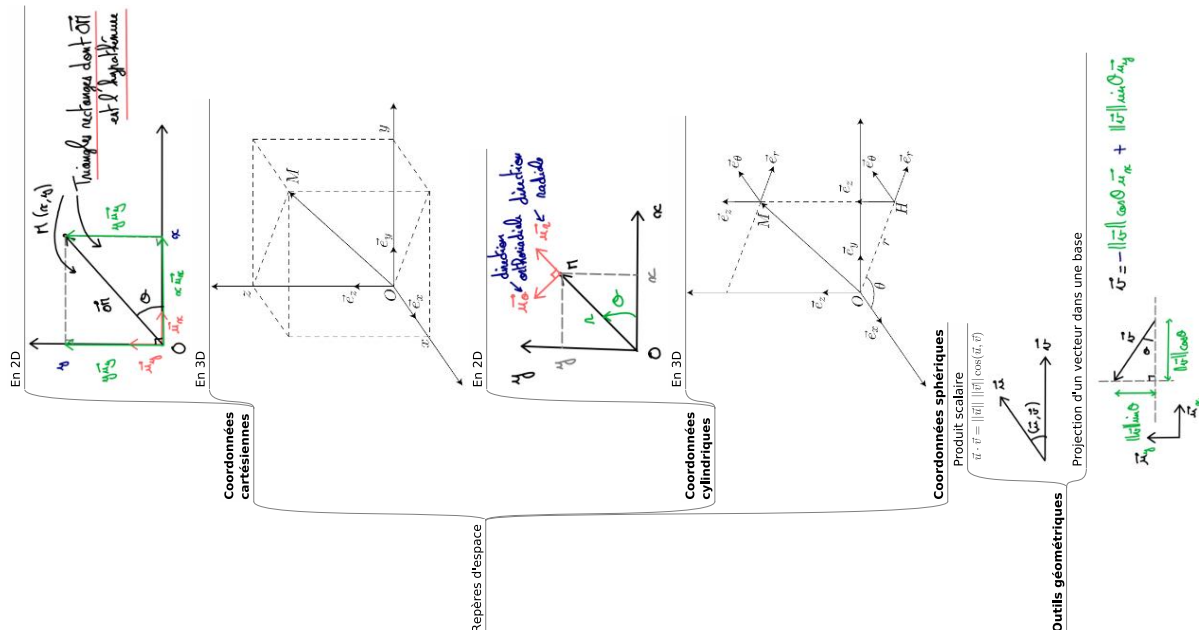


Modèle du point matériel

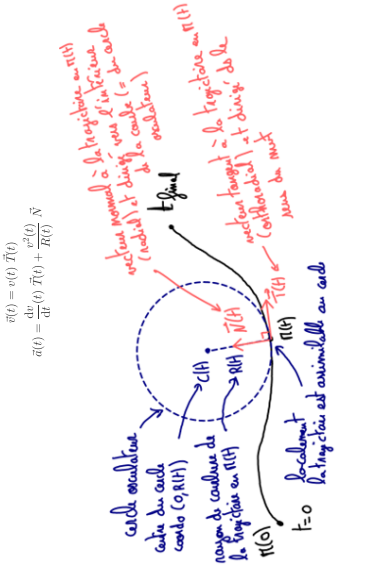
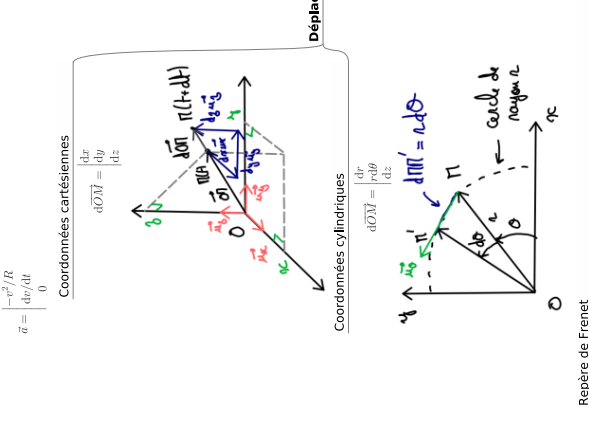
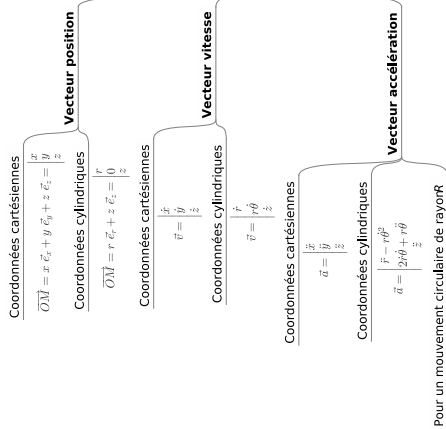


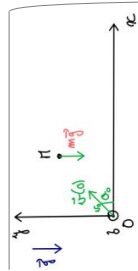
Soit au point du référentiel

Référentiel :
- repère d'espace
- repère de temps



Description et paramétrage du mouvement d'un point





Système : volant de badminton, assimilé à un point matériel
Référentiel : terrestre, considéré galiléen
SC : cartésien

On parle de chute libre.

Poussée d'Archimède négligeable

Bilan des forces :

Equations du mouvement (PFD)

$\ddot{x} = 0$
 $\ddot{y} = -g$

On primitive par rapport au temps

$x = C_1$
 $y = -gt^2 + C_2$

On primitive par rapport au temps

$x = v_0 \cos(\theta_0)t + C_1$
 $y = -gt^2/2 + v_0 \sin(\theta_0)t + C_2$

Détermination de la hauteur maximale

$\dot{y}(t_1) = 0$
 $\dot{y}(t_2) = 0$

Bilan des forces :

$\vec{P}, \vec{f} = -\lambda \vec{v}$

Equations du mouvement (PFD)

$m\ddot{x} = -\lambda x$
 $m\ddot{y} = -g - \lambda y$

Résolution et analyse

Bilan des forces :

$\vec{P}, \vec{f} = -Kv\vec{v}$

Equation du mouvement (PFD)

$m\ddot{x} = mg - Kv\vec{v}$

Adimensionnement du problème

$\tilde{x} = \frac{x}{L}$
 $\tilde{t} = \frac{t}{\tau}$

Equation du mouvement adimensionnée

$\frac{d^2\tilde{x}}{d\tilde{t}^2} + \tilde{x} = -\tilde{g}_y$

Méthode d'Euler

Exemple du pendule simple

Système : masse m, assimilée à un point matériel

Référentiel : terrestre, considéré galiléen

SC : cylindrique

Poussée d'Archimède négligeable

Bilan des forces :

$\vec{P}, \vec{T}$

Equations du mouvement (PFD)

$-m\ddot{\theta} = mg \cos \theta - T$
 $m\dot{\theta} = -mg \sin \theta$

Aux petits angles on a l'équation d'un OH :

$\ddot{\theta} + (g/L) \sin \theta = 0$

Multiplication par la vitesse angulaire

$\dot{\theta}^2 + (g/L) \theta \sin \theta = 0$

Conditions initiales

$C = \frac{1}{2} \dot{\theta}(0)^2 - (g/L) \cos \theta(0)$

Intégrale première du mouvement

Expression de la vitesse angulaire

$\dot{\theta} = 2(C + (g/L) \cos \theta)$

Expression de la tension

$T = 3mg \cos \theta + 2m(C + (g/L) \cos \theta)$

Exemple du pendule simple

Système : volant de badminton, assimilé à un point matériel

Référentiel : terrestre, considéré galiléen

SC : cartésien

On parle de chute libre.

Poussée d'Archimède négligeable

Bilan des forces :

Equations du mouvement (PFD)

$\ddot{x} = 0$
 $\ddot{y} = -g$

On primitive par rapport au temps

$x = C_1$
 $y = -gt^2 + C_2$

On primitive par rapport au temps

$x = v_0 \cos(\theta_0)t + C_1$
 $y = -gt^2/2 + v_0 \sin(\theta_0)t + C_2$

Lois de Newton

Exemple du volant de badminton

Forces à distance

Poids (en N)
 $\vec{P} = m\vec{g}$

Champ de pesanteur
 $\vec{g}$ (N.kg⁻¹)

Force gravitationnelle
 $\vec{F}_g = G \frac{m_1 m_2}{d^2} \frac{\vec{d}}{d}$

Constante gravitationnelle
 $G = 6,67 \times 10^{-11} \text{ N.m}^2.\text{kg}^{-2}$

Force électrique
 $\vec{F}_e = k \frac{q_1 q_2}{d^2} \frac{\vec{d}}{d}$

Constante de Coulomb
 $k = 8,99 \times 10^9 \text{ kg.s}^2.C^{-2}$

Force magnétique
etc.

Poussée d'Archimède
 $\vec{\Pi} = -\rho_{\text{fluide}} V_{\text{ Corps }} \vec{g}$

Tension d'un ressort
 $\vec{T} = k (\text{allongement}) \frac{\vec{d}}{d_{\text{repos}}}$

Tension d'un fil
 $\vec{T}$

Réaction normale du support
 $\vec{R}_n$

Réaction tangentielle
du support (force de frottements)
 $\vec{R}_t$

Fluide
 $\vec{f} = -\alpha \vec{v}$ ou $\vec{f} = -\alpha v^2$ ou ...

Solide (lois de Coulomb)
 $f = \mu ||\vec{R}_n||$

Objet immobile
 $f = \mu ||\vec{R}_n||$

Objet en mouvement
 $f \leq \mu ||\vec{R}_n||$

etc.

Les forces sont responsables des modifications du mouvement d'un point matériel.

Il définit un référentiel galiléen.

1ère loi de Newton ou principe de l'inertie

2ème loi de Newton ou principe fondamental de la dynamique

3ème loi de Newton, ou principe des actions réciproques

Quantité de mouvement

Point matériel

Solide

Les actions entre points matériels sont réciproques.

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

$\sum \vec{F}_i = \frac{d\vec{p}}{dt}$

$\vec{p} = m\vec{v}$

$\vec{p} = m\vec{v}$

Les actions entre points matériels sont réciproques.

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

$\sum \vec{F}_i = \frac{d\vec{p}}{dt}$

$\vec{p} = m\vec{v}$

$\vec{p} = m\vec{v}$

Les actions entre points matériels sont réciproques.

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

$\sum \vec{F}_i = \frac{d\vec{p}}{dt}$

$\vec{p} = m\vec{v}$

$\vec{p} = m\vec{v}$

Les actions entre points matériels sont réciproques.

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

$\sum \vec{F}_i = \frac{d\vec{p}}{dt}$

$\vec{p} = m\vec{v}$

$\vec{p} = m\vec{v}$

Les actions entre points matériels sont réciproques.

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

$\sum \vec{F}_i = \frac{d\vec{p}}{dt}$

$\vec{p} = m\vec{v}$

$\vec{p} = m\vec{v}$

Les actions entre points matériels sont réciproques.

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

$\sum \vec{F}_i = \frac{d\vec{p}}{dt}$

$\vec{p} = m\vec{v}$

$\vec{p} = m\vec{v}$

Les actions entre points matériels sont réciproques.

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

$\sum \vec{F}_i = \frac{d\vec{p}}{dt}$

$\vec{p} = m\vec{v}$

$\vec{p} = m\vec{v}$

Système : masse m

Référentiel : terrestre, considéré galiléen

SC : cylindrique

Bilan des forces

$\vec{P}, \vec{T}$

Énergie cinétique

$$E_c = \frac{1}{2} m \ell^2 \dot{\theta}^2$$

Puissances des forces qui s'exercent

$$p(\vec{P}) = \vec{P} \cdot \vec{v} = -mg\dot{\theta} \sin \theta$$

$$p(\vec{T}) = \vec{T} \cdot \vec{v} = 0$$

Théorème de la puissance cinétique

$$\ddot{\theta} + (g/\ell) \sin \theta = 0$$

Exemple du pendule simple

Théorème de la puissance cinétique

$$\frac{dE_c}{dt} = \sum_i p_i$$

Exemple de la chute libre

Théorème de l'énergie cinétique

$$\sum_i W_{AB}(\vec{F}_i) = E_c(B) - E_c(A)$$

Théorème de l'énergie cinétique

$$\frac{dE_m}{dt} = \sum_i p_{ext,i}$$

Forme intégrale

$$\sum_i W_{AB}(\vec{F}_{ext,i}) = E_m(B) - E_m(A)$$

Si toutes les forces sont conservatives, ou que les forces non conservatives ne travaillent pas, alors l'énergie mécanique se conserve.

$$E_m(A) = E_m(B)$$

Position stable

$$\frac{d^2 E_p}{dx^2} > 0$$

Position instable

$$\frac{d^2 E_p}{dx^2} < 0$$

Position d'équilibre

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

Autour d'une position d'équilibre stable, le mouvement s'apparente à celui d'un oscillateur harmonique.

Exemple du pendule simple

$$v = 0$$

$$v_{max} = 2m\dot{\theta}$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

Théorèmes associés à l'énergie cinétique

Théorème de la puissance cinétique

$$\frac{dE_c}{dt} = \sum_i p_i$$

Théorème de l'énergie cinétique

$$\sum_i W_{AB}(\vec{F}_i) = E_c(B) - E_c(A)$$

Théorème de l'énergie cinétique

$$\frac{dE_m}{dt} = \sum_i p_{ext,i}$$

Forme intégrale

$$\sum_i W_{AB}(\vec{F}_{ext,i}) = E_m(B) - E_m(A)$$

Si toutes les forces sont conservatives, ou que les forces non conservatives ne travaillent pas, alors l'énergie mécanique se conserve.

$$E_m(A) = E_m(B)$$

Position stable

$$\frac{d^2 E_p}{dx^2} > 0$$

Position instable

$$\frac{d^2 E_p}{dx^2} < 0$$

Position d'équilibre

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

Autour d'une position d'équilibre stable, le mouvement s'apparente à celui d'un oscillateur harmonique.

Exemple du pendule simple

$$v = 0$$

$$v_{max} = 2m\dot{\theta}$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

Théorèmes associés à l'énergie cinétique

Théorème de la puissance cinétique

$$\frac{dE_c}{dt} = \sum_i p_i$$

Théorème de l'énergie cinétique

$$\sum_i W_{AB}(\vec{F}_i) = E_c(B) - E_c(A)$$

Théorème de l'énergie cinétique

$$\frac{dE_m}{dt} = \sum_i p_{ext,i}$$

Forme intégrale

$$\sum_i W_{AB}(\vec{F}_{ext,i}) = E_m(B) - E_m(A)$$

Si toutes les forces sont conservatives, ou que les forces non conservatives ne travaillent pas, alors l'énergie mécanique se conserve.

$$E_m(A) = E_m(B)$$

Position stable

$$\frac{d^2 E_p}{dx^2} > 0$$

Position instable

$$\frac{d^2 E_p}{dx^2} < 0$$

Position d'équilibre

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

Autour d'une position d'équilibre stable, le mouvement s'apparente à celui d'un oscillateur harmonique.

Exemple du pendule simple

$$v = 0$$

$$v_{max} = 2m\dot{\theta}$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

Théorèmes associés à l'énergie cinétique

Théorème de la puissance cinétique

$$\frac{dE_c}{dt} = \sum_i p_i$$

Théorème de l'énergie cinétique

$$\sum_i W_{AB}(\vec{F}_i) = E_c(B) - E_c(A)$$

Théorème de l'énergie cinétique

$$\frac{dE_m}{dt} = \sum_i p_{ext,i}$$

Forme intégrale

$$\sum_i W_{AB}(\vec{F}_{ext,i}) = E_m(B) - E_m(A)$$

Si toutes les forces sont conservatives, ou que les forces non conservatives ne travaillent pas, alors l'énergie mécanique se conserve.

$$E_m(A) = E_m(B)$$

Position stable

$$\frac{d^2 E_p}{dx^2} > 0$$

Position instable

$$\frac{d^2 E_p}{dx^2} < 0$$

Position d'équilibre

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

Autour d'une position d'équilibre stable, le mouvement s'apparente à celui d'un oscillateur harmonique.

Exemple du pendule simple

$$v = 0$$

$$v_{max} = 2m\dot{\theta}$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

$$v = 0$$

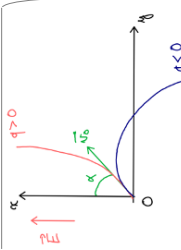
$$v = 0$$

$$v = 0$$

Réécriture
 $\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{q}{m} \vec{E}$
 PFD
 $m\vec{a} = q\vec{E}$
 En coordonnées cartésiennes
 $\begin{cases} \ddot{x} = \frac{q}{m} E_x \\ \ddot{y} = \frac{q}{m} E_y \\ \ddot{z} = \frac{q}{m} E_z \end{cases}$

Equations horaires
 $x(t) = \frac{qE_x}{2m} t^2 + v_{0x} t + x_0$
 $y(t) = v_{0y} t + y_0$
 $z(t) = 0$

Trajectoire parabolique



Elle dérive d'une énergie potentielle

$\delta W = -dE_p = -q(V)$

Potentiel électrique V au point M

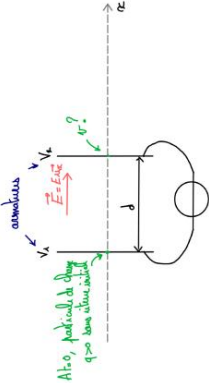
Énergie potentielle électrique
 $E_p = qV$

Lien avec le champ électrique

$\vec{E} = -\text{grad} V$

Exemple de l'accélération d'une particule entre deux armatures (conservation de l'énergie mécanique)

$0 + qV_1 = \frac{1}{2}mv^2 + qV_2$



Vitesse
 $v = \sqrt{\frac{2qU}{m}}$

Réécriture

$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{q}{m} \vec{E} \wedge \vec{B}$
 PFD
 $m\vec{a} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$
 En coordonnées cartésiennes
 $\begin{cases} \ddot{x} = \frac{q}{m} (v_y B_z - v_z B_y) \\ \ddot{y} = \frac{q}{m} (v_z B_x - v_x B_z) \\ \ddot{z} = \frac{q}{m} (v_x B_y - v_y B_x) \end{cases}$

Équation d'un OH

$\ddot{x} + \omega_c^2 x = 0$

Pulsation cyclotron

$\omega_c = \frac{|q|B}{m}$

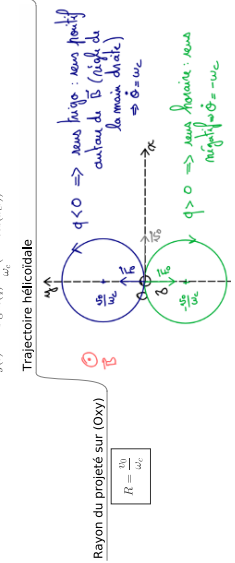
Solutions

$v_x(t) = v_0 \cos(\omega_c t)$
 $v_y(t) = -\text{signe}(q) \cdot v_0 \sin(\omega_c t)$

Equations horaires

$x(t) = \frac{v_0}{\omega_c} \sin(\omega_c t)$
 $y(t) = -\text{signe}(q) \cdot \frac{v_0}{\omega_c} (1 - \cos(\omega_c t))$

Trajectoire hélicoïdale



Rayon du projeté sur (Oxy)

$R = \frac{v_0}{\omega_c}$

Champ électrique uniforme

Champ magnétique uniforme

Aspects énergétiques

Force électrique

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

Force magnétique

$\vec{F}_m = q \vec{v} \wedge \vec{B}$

Produit vectoriel

$\vec{F}_m = \int \vec{J} \wedge \vec{B}$

Responsable de la force de Laplace

$\vec{F}_l = \int \vec{J} \wedge \vec{B}$

La force magnétique travaille pas

On ne peut pas freiner ou accélérer une particule avec un champ magnétique, juste la dévier.

Il est caractérisé l'influence des charges électriques

Loi de coulomb entre deux charges ponctuelles 1 et 2

$\vec{F}_{1,2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \vec{u}_{12}$

Champ électrique au point M où est située la charge 2

$\vec{F}_{1,2} = q_2 \vec{E}(M)$

Son influence sur un électron est grande devant celle du poids.

Il est généré par un courant électrique ou par la matière aimantée.

Son influence sur un électron est grande devant celle du poids.

Champ électrique

Champ magnétique

Force électrique

$\vec{F}_e = q\vec{E}$

Force magnétique

$\vec{F}_m = q \vec{v} \wedge \vec{B}$

Puissance

$P = \vec{F}_e \cdot \vec{v} = q\vec{E} \cdot \vec{v}$

La force magnétique travaille pas

On ne peut pas freiner ou accélérer une particule avec un champ magnétique, juste la dévier.

Il est caractérisé l'influence des charges électriques

Loi de coulomb entre deux charges ponctuelles 1 et 2

$\vec{F}_{1,2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \vec{u}_{12}$

Champ électrique au point M où est située la charge 2

$\vec{F}_{1,2} = q_2 \vec{E}(M)$

Son influence sur un électron est grande devant celle du poids.

Il est généré par un courant électrique ou par la matière aimantée.

Son influence sur un électron est grande devant celle du poids.

Champ électrique

Champ magnétique

Force électrique

$\vec{F}_e = q\vec{E}$

Force magnétique

$\vec{F}_m = q \vec{v} \wedge \vec{B}$

Puissance

$P = \vec{F}_e \cdot \vec{v} = q\vec{E} \cdot \vec{v}$

La force magnétique travaille pas

On ne peut pas freiner ou accélérer une particule avec un champ magnétique, juste la dévier.

Il est caractérisé l'influence des charges électriques

Loi de coulomb entre deux charges ponctuelles 1 et 2

$\vec{F}_{1,2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \vec{u}_{12}$

Champ électrique au point M où est située la charge 2

$\vec{F}_{1,2} = q_2 \vec{E}(M)$

Son influence sur un électron est grande devant celle du poids.

Il est généré par un courant électrique ou par la matière aimantée.

Son influence sur un électron est grande devant celle du poids.

Champ électrique

Champ magnétique

Force électrique

$\vec{F}_e = q\vec{E}$

Force magnétique

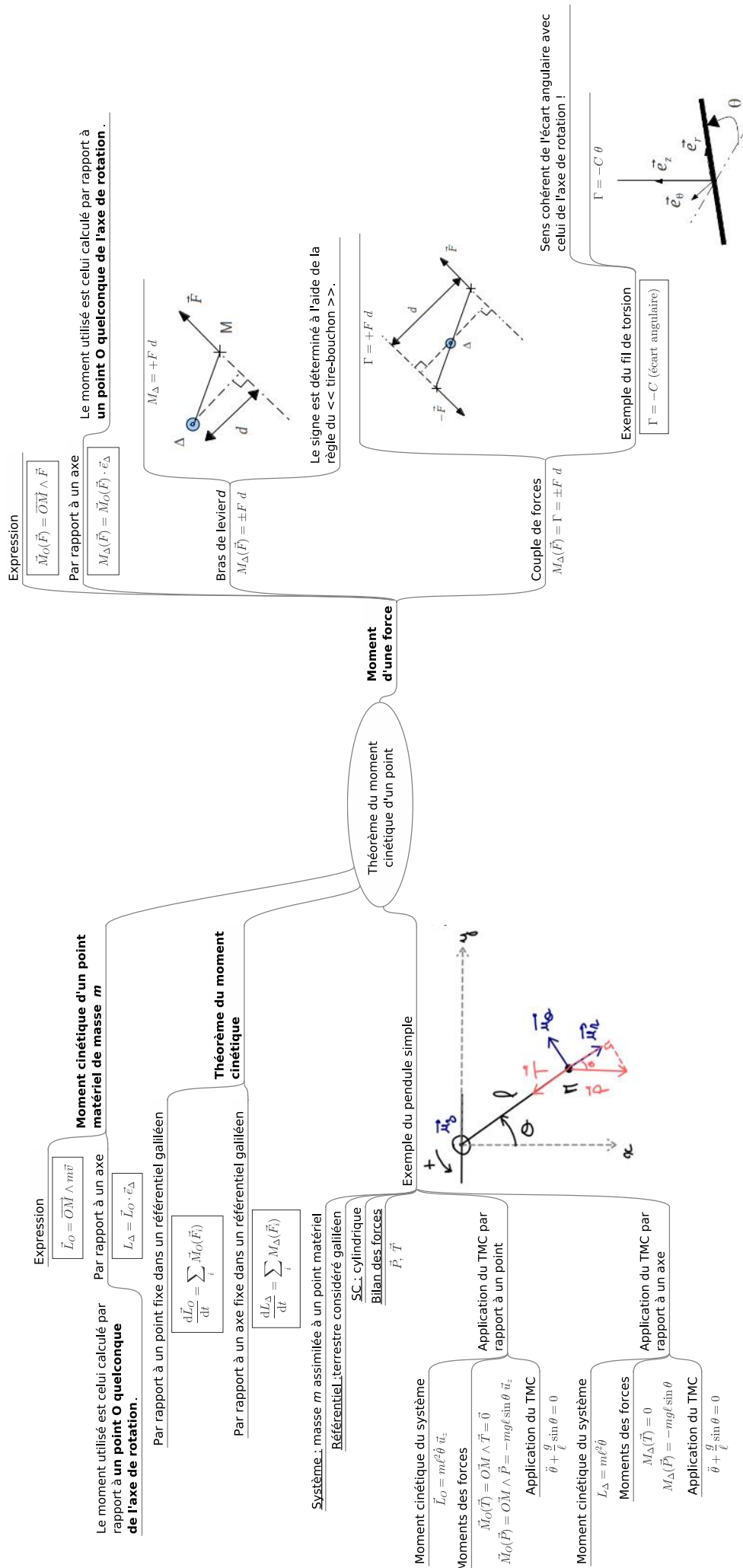
$\vec{F}_m = q \vec{v} \wedge \vec{B}$

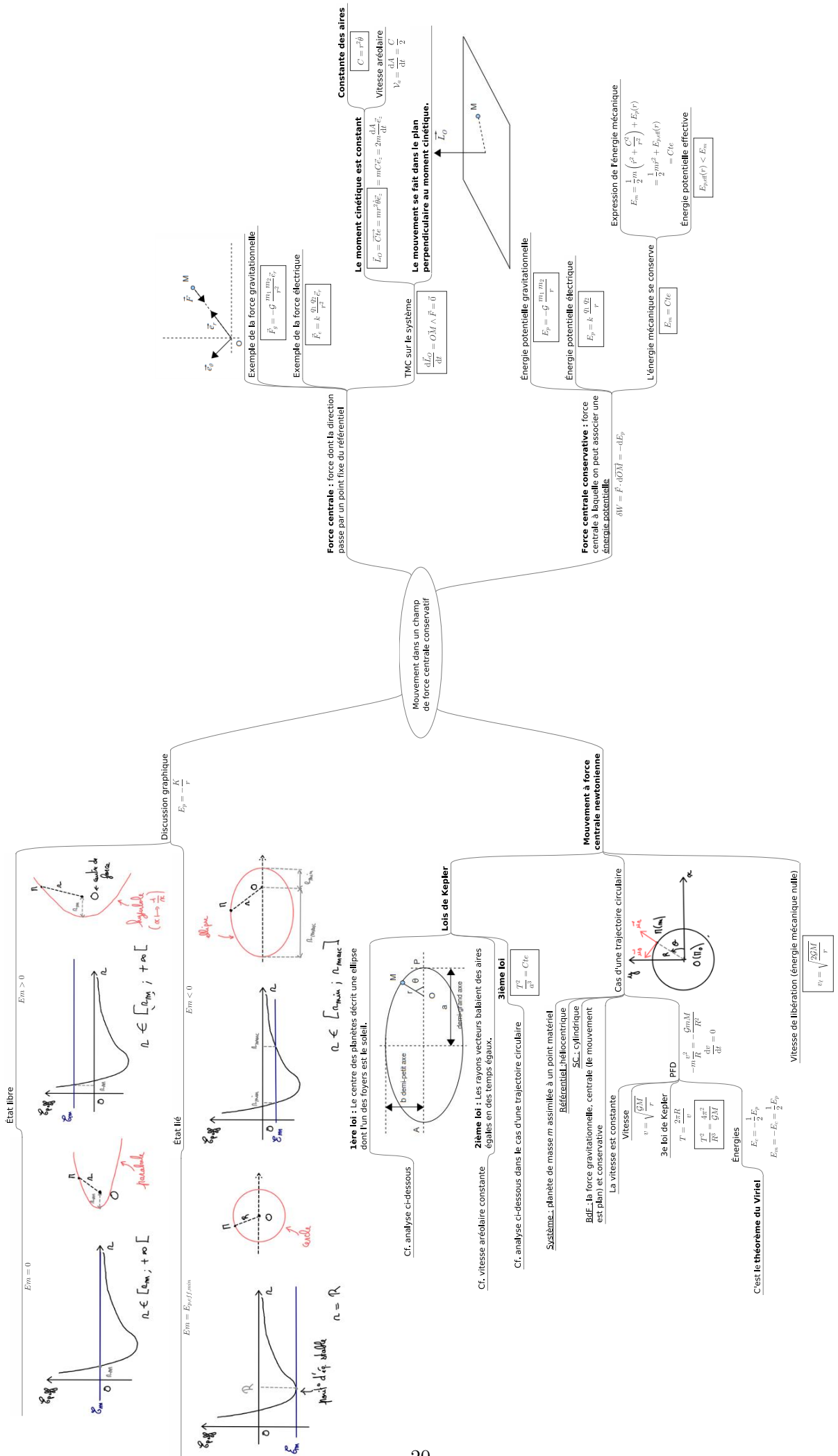
Puissance

$P = \vec{F}_e \cdot \vec{v} = q\vec{E} \cdot \vec{v}$

La force magnétique travaille pas

On ne peut pas freiner ou accélérer une particule avec un champ magnétique, juste la dévier.





Ensemble indéformable de points matériels de masse m_i
 Position repérable par 6 coordonnées
 3 coordonnées pour un point quelconque
 3 angles définissant l'orientation de 3 axes liés au solide

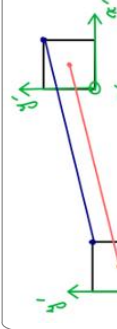
Solide S

Masse m
 $m = \sum_i m_i$

Centre d'inertie G
 $\vec{OG} = \frac{1}{m} \sum_i m_i \vec{OM}_i$

Quantité de mouvement de S
 $\vec{p} = \sum_i m_i \vec{v}_i = m \vec{v}_G$

Translation rectiligne

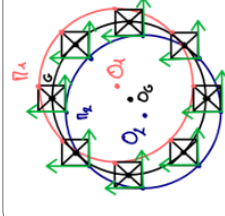


Mouvement d'un solide

Mouvement de translation

La direction des 3 axes liés au solide reste fixe

Translation circulaire



Tous les points ont le même mouvement

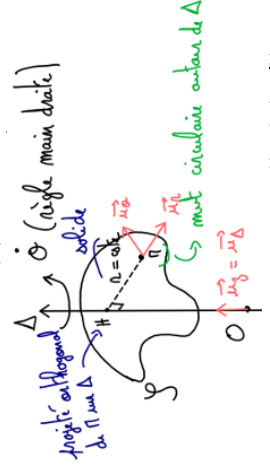
$$\vec{v}(M) = \vec{v}_G = \vec{C} \vec{t}$$

Tous les points du solide ont un mouvement circulaire autour de l'axe de rotation (fixe)

Vitesse de rotation d'un point du solide

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

Mouvement de rotation autour d'un axe fixe



Moment cinétique scalaire

$$L_\Delta = J_\Delta \dot{\theta}$$

Moment d'inertie du solide

$$J_\Delta = \sum_i m_i r_i^2$$

Moment d'une force (point d'application P) par rapport à un axe

$$M_\Delta(\vec{F}) = (\vec{OG} \wedge m\vec{g}) \cdot \vec{u}_\Delta$$

Exemple de la double force

$$\Gamma = -2lF \sin \theta$$

Couple exercé sur un solide

$$\sum_i \vec{F}_i = \vec{0}$$

$$M_\Delta = \sum_i M_\Delta(\vec{F}_i) = \Gamma \neq 0$$

Contact entre deux solides ne permettant qu'un seul degré de liberté de rotation autour de l'axe (fixe)

Si la liaison est parfaite non nul, elle correspond aux frottements.

$$M_\Delta = M_\Delta(\vec{T}) \neq 0$$

Théorème du moment cinétique (axe de rotation fixe)

$$\frac{dL_\Delta}{dt} = \sum_i M_\Delta(\vec{F}_{i,ext})$$

Théorème de la puissance cinétique (axe de rotation fixe)

$$\frac{dE_c}{dt} = \sum_i P_{i,ext} = \sum_i M_\Delta(\vec{F}_{i,ext}) \dot{\theta}$$

Énergie cinétique de rotation

$$E_c = \frac{1}{2} J_\Delta \dot{\theta}^2$$

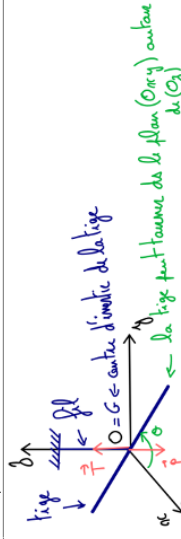
Exemple du levier

Au moment du soulèvement, la somme des moments est nulle.

$$\sum_i M_\Delta(\vec{F}_{i,ext}) = 0$$

$$m = M \frac{d_1}{d_2}$$

Exemple du fil de torsion

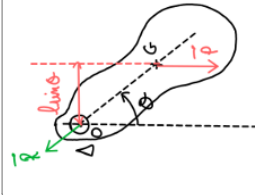


Application du TMC

$$J_\Delta \ddot{\theta} = \Gamma = -C\theta$$

$$\ddot{\theta} + \frac{C}{J_\Delta} \theta = 0$$

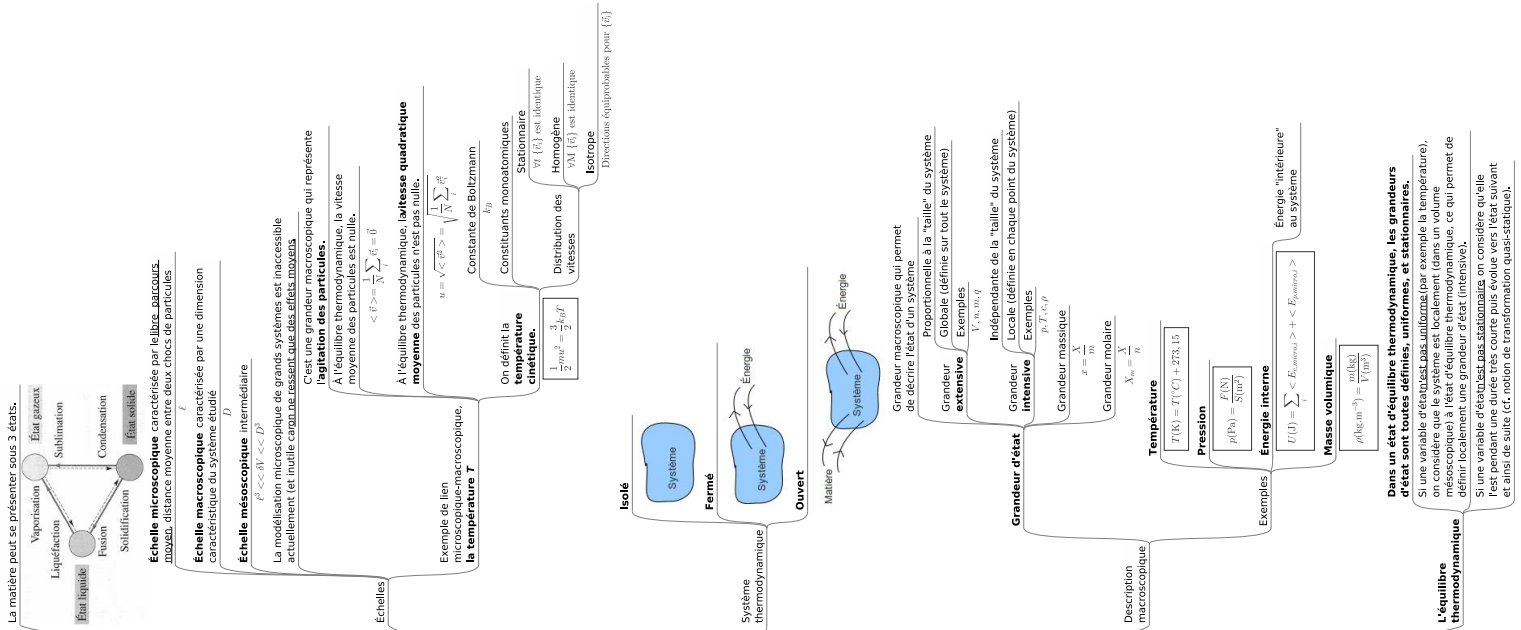
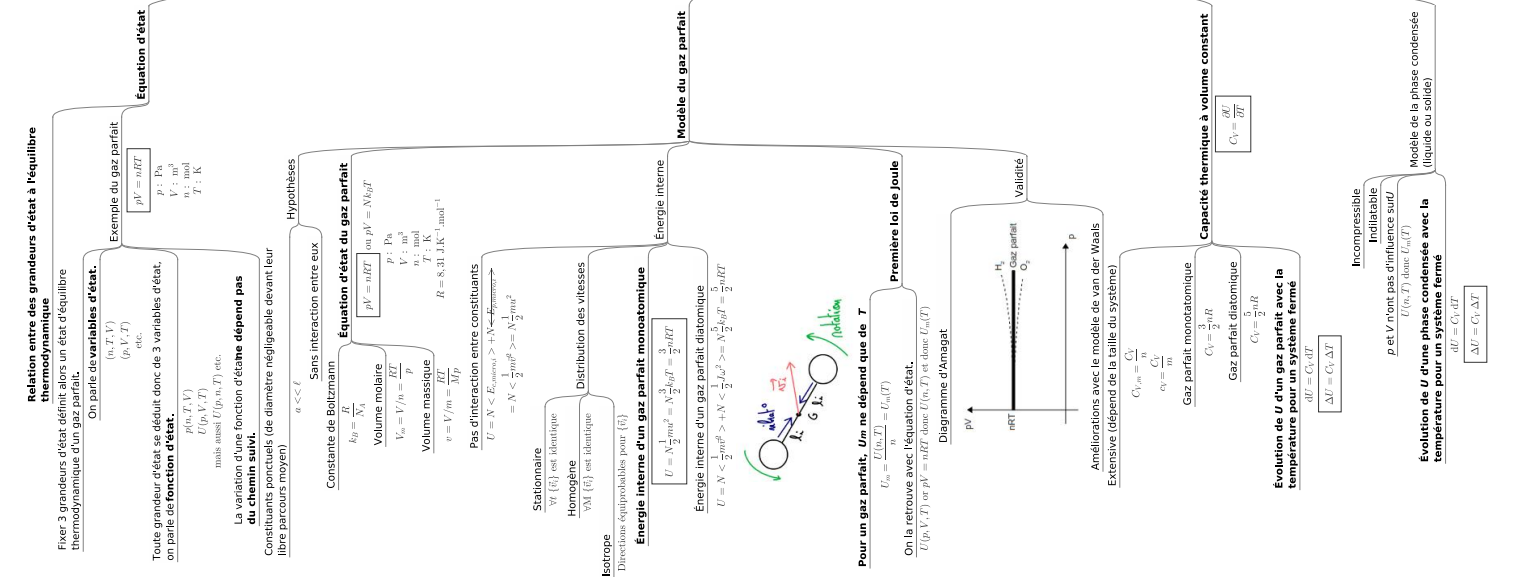
Exemple du pendule pesant



Application du TMC

$$J_\Delta \ddot{\theta} = M_\Delta(\vec{F}_g) = -mg \ell \sin \theta$$

$$\ddot{\theta} + \frac{mg \ell}{J_\Delta} \sin \theta = 0$$



Si la transformation peut être considérée quasi-statique

$$p = p_{ext} \text{ au cours de la transformation}$$

$$\delta W = -p \, dV$$

$$W = \int -p \, dV$$

Exemple d'une transformation isobare

$$p_{ext} = p_0 \text{ au cours de la transformation}$$

$$W = -p_0 \int_i^f dV = -p_0 (V_f - V_i)$$

Exemple d'une transformation isotherme

$$p_{ext} = p = \frac{nRT}{V} \text{ au cours de la transformation}$$

$$W = \int_i^f -p \, dV = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Travail électrique (reçu par effet Joule)

$$\delta W = RI^2 \, dt$$

$$W = RI^2 \Delta t$$

Conduction

Convection

Rayonnement

Pas d'expression mathématique simple

$$Q = ?$$

Transformation adiabatique

$$Q = 0$$

Paroi diatherme : paroi qui permet le transfert thermique

Paroi calorifugée (ou athermane) : paroi qui ne permet pas le transfert thermique

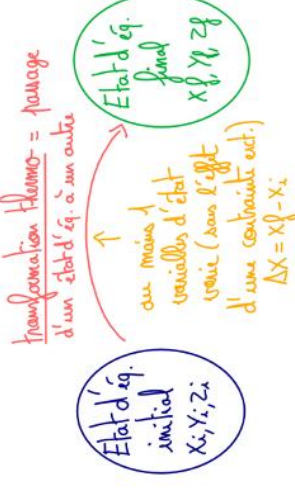
Système dont la température ne varie pas même s'il échange de l'énergie.

Modèle du thermostat

Travail W (en J)

Transfert thermique (ou chaleur) Q (en J)

Transformation thermodynamique



Isotherme

$$T = Cte$$

Monotherme

$$T_{ext} = Cte$$

Isobare

$$p = Cte$$

Monobare

$$p_{ext} = Cte$$

Isochore

$$V = Cte$$

Cyclique

$$p_i = p_f, T_i = T_f, \text{ etc. } \dots$$

Transformations particulières

Transformation infinitésimale : les états d'équilibre thermodynamique initial et final sont infiniment proches

Transformation quasi-statique : suite continue de transformations infinitésimales

Les variables d'états sont toujours définies, uniformes et varient continuellement.

Énergie interne, extensive

$$U \text{ en J}$$

Énergie mécanique souvent considérée constante

$$\mathcal{E}_m = E_{c,macro} + E_{p,macro} \simeq Cte$$

$$\Delta \mathcal{E} \simeq \Delta U$$

Pour une énergie reçue

$$W, Q > 0$$

Pour une énergie cédée

$$W, Q < 0$$

W et Q ne sont définies qu'au cours de la transformation, ce ne sont pas des grandeurs d'état

$$\Delta W \text{ et } \Delta Q$$

Les expressions de W et Q dépendent du chemin suivi

Premier principe de la thermodynamique : pour un système fermé, l'échange d'énergie lors d'une transformation se fait sous forme de travail W et de transfert thermique Q .

$$\Delta U = W + Q$$

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Premier principe et bilans d'énergie

Identité thermodynamique

Formule déterminée sur un chemin infinitésimal réversible, mais puisque U, S et V sont des grandeurs d'état, valable sur tout chemin

$$dU = T dS - p dV$$

Calculs d'entropie

Variation d'entropie

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV$$

Phase condensée

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Entropie créée

$$S_f = \Delta S - S_i = \Delta S - \int \frac{\delta Q}{T}$$

Coefficient de Laplace

Gaz parfait monoatomique $\gamma = 5/3$

Gaz parfait diatomique $\gamma = 7/5 \approx 1,4$

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

A un état macroscopique (macro-état) imaginable peuvent correspondre un grand nombre d'états microscopiques compatibles (micro-états).

Nombre de micro-états compatibles avec un macro-état Ω

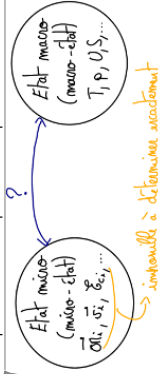
L'entropie de ce macro-état est donnée par la formule de Boltzmann.

$$S = k_B \ln \Omega$$

Parmi tous les macro-états imaginables, le plus probable est celui qui a la plus grande entropie donc le plus grand nombre de micro-états compatibles.

L'entropie peut donc être interprétée comme une mesure du manque d'information sur un système.

Interprétation statistique de l'entropie



Soit elle est adiabatique réversible

$$S_f = 0 \text{ et } S_i = 0$$

Soit l'entropie d'échange compense l'entropie créée

$$S_f = -S_i$$

Loi de Laplace

$$pV^\gamma = Cte$$

$$TV^{\gamma-1} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

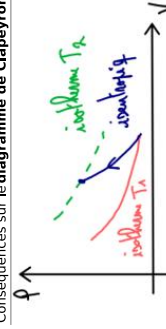
$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cte$$

Conséquences sur le diagramme de Clapeyron



Nécessité d'un principe d'évolution

Les transformations se font naturellement toujours dans un sens bien défini par exemple le transfert thermique s'effectue naturellement toujours des corps froids vers les corps chauds.

Or le premier principe exprime la conservation de l'énergie. Lors d'une transformation, mais ne dit rien du sens de la transformation.

Il faut un second principe pour rendre compte de ces observations.

Second principe de la thermodynamique : pour un système fermé, on lui associe une fonction d'états, extensive, telle que sa variation se fait sous l'effet d'un échange d'entropie S_e avec l'extérieur et d'une création d'entropie interne.

$$\Delta S = S_f + S_e$$

$$dS = \delta S_e + \delta S_i$$

$$S_f = \int \frac{\delta Q}{T} \text{ on } \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \text{ l'entropie échangée avec l'extérieur}$$

$$S_i \geq 0 \text{ l'entropie créée}$$

Ce principe n'est pas facilement interprétable en première lecture.

Ce principe ne fait intervenir que Q , ainsi le transfert thermique apparaît comme la forme (finale) de l'énergie lorsqu'elle se dissipe de façon irréversible, on dit **menée irréversible**.

En Physique statistique on montre que l'on peut interpréter l'entropie comme une mesure du manque d'information sur un système (cf. plus loin).

L'irréversibilité d'une transformation (engendrant la perte d'une partie de l'information sur le système) est caractérisée par l'entropie créée S_i .

$$S_i > 0 \text{ pour une transformation irréversible}$$

$$S_i = 0 \text{ pour une transformation réversible}$$

L'entropie d'un système isolé (donc pour lequel $S_e = 0$) ne peut donc que croître lors d'une transformation (du fait de S_i).

Une astuce pour se rendre compte du caractère irréversible d'une transformation est d'inverser mentalement le "film". Par exemple

une tasse de café chaud ne se réchauffe jamais dans l'air ambiant.

Certains diront qu'il y a un lien avec le sens de l'écoulement du temps... :

Toutes les transformations réelles sont **irréversibles**.

$$S_i > 0$$

Exemples types de "causes"

Frottements

Inhomogénéités (température, concentration, pression, etc.)

Réactions chimiques

Effet Joule

Ce n'est le cas d'aucune transformation, c'est un modèle idéal

Elle est donc quasi-statique, toutes les variables d'état sont définies à tout moment.

Cela permet de définir une transformation idéale où l'on peut convertir le plus d'énergie possible.

$$S_i = 0$$

Une transformation est **réversible** si elle peut naturellement s'inverser en repassant par les mêmes états d'équilibre thermodynamique.

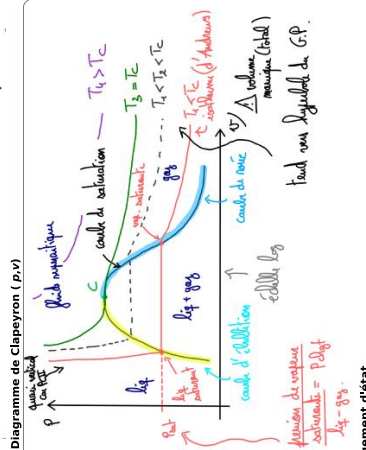
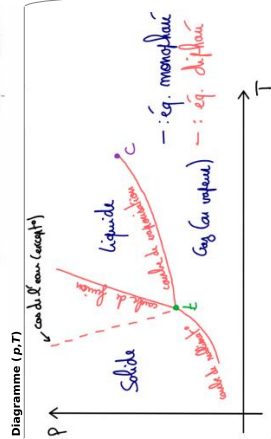
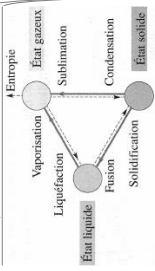
T est la température de la surface à travers laquelle s'effectue le transfert thermique (égale à la température du système si la transformation est quasi-statique).

S_e et S_i ne sont définies qu'au cours de la transformation, ce ne sont pas des grandeurs d'état.

$$\Delta S_e \text{ et } \Delta S_i$$

Les expressions de S_e et S_i dépendent du chemin suivi.

Un corps pur n'est constitué que d'une seule espèce chimique.
Peut se présenter sous 3 états



Enthalpie de changement d'état : variation d'enthalpie lors du changement d'état d'une masse d'un corps pur
 $\Delta H_{i \rightarrow j}$

Entropie de changement d'état : variation d'entropie lors du changement d'état d'une masse d'un corps pur
 $\Delta S_{i \rightarrow j}$

Diverses phases peuvent coexister en équilibre à pression et température constantes

Point triple t : équilibre entre les phases solide, liquide et gazeuse

Point critique C : au delà de ce point, fluide supercritique

Sur la courbe de vaporisation, l'équilibre entre les phases liquide et gaz

Exemple d'application, l'évaporation d'un liquide

$p_v(T)$

La pression est alors égale à la **pression de vapeur saturante**.

Le changement d'état s'effectue sur un palier, à pression et température constantes

Titre massique de la phase

$x_p = \frac{m_p}{m}$ et $x_p = 1$

$d(x_p) = 0$ et $x_p = 1$

Théorème des moments (le long d'un palier)

$x_p(M) = \frac{ML}{GL} = \frac{v(M) - v(L)}{v(G) - v(L)}$

Enthalpie massique de changement d'état

$\Delta h_{i \rightarrow j} = \frac{\Delta H_{i \rightarrow j}}{m}$

Malheureusement de vieilles appellations et notations existent, comme "chaleur latente de changement d'état", notations ci-dessous.

Entropie massique de changement d'état

$\Delta s_{i \rightarrow j} = \frac{\Delta S_{i \rightarrow j}}{m}$

Lien avec l'enthalpie de changement d'état

$\Delta S_{i \rightarrow j} = \frac{\Delta H_{i \rightarrow j}}{T}$

Beaucoup de transformations sont monobares, on peut récrire le premier principe.

L'enthalpie, une nouvelle fonction d'état

Enthalpie (J)

$H = U + pV$

Extensive (dépend de la taille du système)

$H_m = \frac{H}{n}$

$h = \frac{H}{m}$

Travail utile (autre que les forces de pression)

W_c

L'opérateur est d'inclure dans le travail des forces de pression qui n'est donc pas à déterminer à l'aide de modèles.

Deuxième loi de Joule

$H_m = H_m(n, T) = H_m(T)$

On la retrouve avec l'équation d'état.

$H = U + pV = U(n, T) + nRT = H(n, T)$

Extensive (dépend de la taille du système)

$C_{p,m} = \frac{C_p}{n}$

$C_p = \frac{C_p}{m}$

Relation de Mayer

Gaz parfait monatomique

$C_p = C_v + nR$

$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + nR$

Gaz parfait diatomique

$C_p = \frac{7}{2} nR$

$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + nR$

Gaz parfait polyatomique

$C_p = \frac{5}{2} nR$

$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + nR$

Capacité thermique à pression constante

$C_p = \frac{\partial H}{\partial T}$

Evolution de H d'un gaz parfait avec la température pour un système fermé

$dH = C_p dT$

$\Delta H = C_p \Delta T$

Coefficient de Laplace

Gaz parfait monatomique

$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$

Gaz parfait diatomique

$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{2}$

Gaz parfait polyatomique

$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{4}{3}$

Phases condensées (p et V ont très peu d'influence)

$\Delta H \approx \Delta U$

$C_p \approx C_v = C$

$H(n, T) \approx H_m(T)$

Calorimètre

La calorimétrie, application directe

La transformation est monobare adiabatique

$\Delta H = W_s + Q = 0$

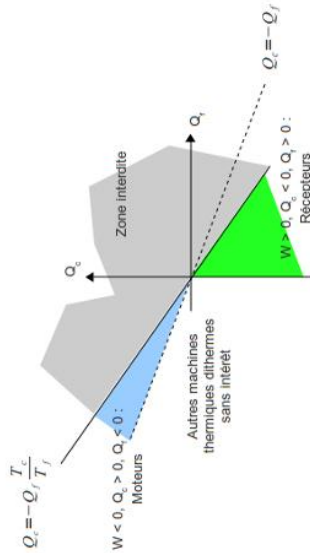
Il faut prendre en compte le comportement thermique du calorimètre, on mesure donc la **masse en eau du calorimètre**, soit la masse d'eau qui réagit thermiquement comme le calorimètre.

$\Delta H = \sum_i m_i c_{p,i} (T_{fin} - T_{init}) + \sum_i m_i \Delta h_{melt,i} = 0$

Il faut prendre en compte les enthalpies massiques des éventuels changements d'état.

$\Delta h_{melt,i}$

Les machines possibles



Rendement d'un moteur dithérme

En terme de puissance

$$e = \frac{P_{meca}}{P_{th}}$$

$$\eta = \frac{-W}{Q_c}$$

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Efficacité d'un réfrigérateur

En terme de puissance

$$e = \frac{P_{th}}{P_{dec}}$$

$$e = \frac{Q_f}{W}$$

$$\eta_{rev} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Efficacité d'une pompe à chaleur

En terme de puissance

$$e = \frac{-P_{th}}{P_{dec}}$$

$$e = \frac{-Q_c}{W}$$

$$\eta_{rev} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

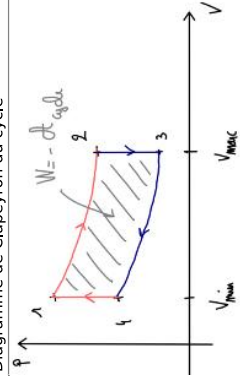
Théorème de Carnot

$$\eta \leq \eta_{rev} \text{ ou } e \leq e_{rev}$$

Rendement ou efficacité

$$\eta \text{ ou } e = \frac{|\text{Transfert énergétique utile}|}{|\sum \text{Transferts énergétiques dépensés}|}$$

Diagramme de Clapeyron du cycle



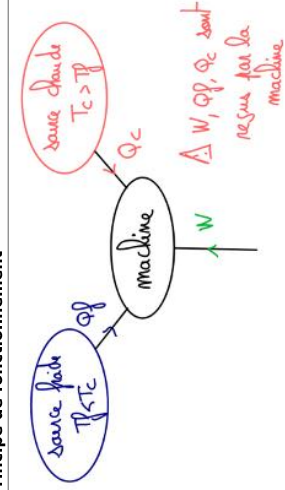
Moteur : parcours dans le sens des aiguilles d'une montre
Récepteur : parcours dans le sens inverse

Machines thermiques

Une machine thermique est un dispositif réalisant des **transformations cycliques** d'un fluide, échangeant de la chaleur (transfert thermique) et du travail avec l'extérieur.

On n'étudiera que des **machines dithermes**, c'est à dire qui fonctionnent entre 2 sources, l'une froide et l'autre chaude.

Principe de fonctionnement



Exemples	Réfrigérateur	Pompe à chaleur	Moteur thermique
	$W > 0, Q_f > 0$	$W > 0, Q_c < 0$	$W < 0, Q_c < 0$
	Refroidir la source froide (l'intérieur du réfrigérateur) à partir d'un travail (électrique)	Chauffer la source chaude (l'intérieur du bâtiment) à partir d'un travail (électrique)	Fournir du travail (au reste du véhicule) à partir de la chaleur reçue d'une source chaude (combustion)

Bilans énergétique et entropique sur 1 (ou N) cycle(s)

$$\begin{aligned} W + Q_c + Q_f &= 0 \\ \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S_c &= 0 \end{aligned}$$

avec $S_c \geq 0$

Bq.1. Une machine monotherme n'existe pas



1er principe sur 1 cycle

$$W = -Q$$

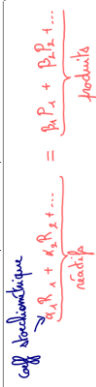
2e principe sur 1 cycle

$$\frac{Q}{T_0} \leq 0$$

C'est un récepteur
 $W = -Q \geq 0$

Une transformation chimique est modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques

Une **réaction chimique** est un modèle et s'écrit sous la forme d'une équation bilan équilibrée.



Coefficient stoechiométrique géométrique

$\nu_i < 0$ pour un réactif, $|\nu_i| = \alpha_i$

$\nu_i > 0$ pour un produit, $\nu_i = \beta_i$

Tableau d'avancement

	$\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$
$\xi(t) = \xi(t=0)$	
$\xi(t) = \xi(t)$	
$\xi(t) = \xi(t)$	

eq bilan de la réaction

comptage (ou mod) du système aux ξ initiaux.

Avancement d'une réaction

$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$

$\xi > 0$ sens direct $\rightarrow$

$\xi < 0$ sens inverse $\leftarrow$

Autres définitions

Réaction totale
 $\xi_f = \xi_{max}$

Réaction limitée
 $\xi_f < \xi_{max}$

Exemple

mol	4Al(s)	+ 3O ₂ (g)	=	2Al ₂ O ₃ (s)	m _g
ET 0	46	3	0	9	
t	46-4x	3-3x	2x	9-9x	
ET 1	46-4x _{max}	3-3x _{max}	2x _{max}	9-9x _{max}	
					= 0

Des réactifs sont introduits dans des proportions stoechiométriques lorsque les disparaissent complètement si la réaction était totale.

Au bout d'un certain temps les quantités de matière des réactifs et des produits ne varient plus il s'est instauré un **équilibre** (dynamique car les réactions directe et inverse se font à la même vitesse).

Activité d'un constituant i

Solide
 $a_i = 1$

Liquide
 $a_i = 1$

Solvant
 $a_i = 1$

Soluté
 $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$

Gaz
 $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$

Concentration standard
 $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Pression standard
 $p^\circ = 1 \text{ bar}$

Quotient réactionnel

$$Q_r(t) = \frac{\prod_{\text{produits}} a_i^{\beta_i}}{\prod_{\text{réactifs}} a_i^{\alpha_i}}$$

Constante d'équilibre

$Q_r(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} K(T)$

Évolution dans le sens direct
 $Q_r(t=0) < K(T)$

Évolution dans le sens inverse
 $Q_r(t=0) > K(T)$

Réaction totale
 $K(T) > 10^3$

Réaction nulle
 $K(T) < 10^{-3}$

Transformation chimique

Description d'un système chimique en transformation

Constituant chimique : espèce chimique dont l'état physique est précisé

Phase

Une **phase** est une partie homogène d'un système. Un système peut posséder une ou plusieurs **phases uniformes**, dans lesquelles les grandeurs intensives sont uniformes.

φ : nombre de phases uniformes

Une **transformation physique** fait passer la matière d'un état physique à un autre sous l'action de la température et/ou de la pression.

$H_2O(l) = H_2O(g)$

Une **transformation chimique** s'accompagne d'une modification des quantités de matière de tout ou partie des constituants chimiques du système.

$2 H_2(g) + O_2(g) = 2 H_2O(g)$

Une **transformation nucléaire** engendre une modification de la structure du noyau des atomes.

La **masse molaire** d'une entité est la masse d'une mole de cette entité.

$M(\text{g.mol}^{-1})$

Le **volume molaire** d'une entité est le volume d'une mole de cette entité.

$v_m(\text{L.mol}^{-1})$

Quantité de matière d'un constituant i (nombre de moles)

$n_i = \frac{m_i}{M_i} = \frac{N_i}{N_A}$

$N_A = 6,02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Composition d'un système chimique

Concentration molaire en constituant i

$c_i = \frac{n_i}{V}$

Fraction molaire

$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$ avec $\sum_j x_j = 1$

Pression partielle (modèle du gaz parfait)

$p_i = x_i p$ avec $\sum_j p_j = p$

Quantité de matière du constituant i

$n_i = p_i \frac{V}{RT}$ avec $\sum_j n_j = n$

Équilibre chimique

$A + B = C$

réactifs *produits*

$\xi = 0$ les réactifs sont au contact mais ne réagissent pas

$\xi > 0$ les réactifs ont réagi

$\xi < 0$ les produits ont réagi



Tableau d'avancement

$\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

$\xi(t) = \xi(t=0)$

$\xi(t) = \xi(t)$

$\xi(t) = \xi(t)$

Trempe (refroidissement brutal permettant de quasi stopper la réaction), puis titrage

Méthodes chimiques

Espèce colorée

Loi de Beer-Lambert
 $A(\lambda) = \epsilon \sum_i c_i(\lambda) \ell$
Absorbance
 A (sans unité)
Longueur de la cuve
 ℓ (cm)
Longueur d'onde de travail
 λ (nm)
Coefficient d'extinction molaire
 ϵ_i ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
Concentration en espèce colorée
 c_i ($mol \cdot L^{-1}$)

Conductivité
 σ ($S \cdot m^{-1}$)
Conductivité molaire ionique de l'ion i
 λ_i^0 ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)
Concentration en ion i
 c_i ($mol \cdot m^{-3}$)

Pression totale
 p (Pa)
Quantité de matière du gaz i
 n_i (mol)
Concentration du gaz i
 c_i ($mol \cdot m^{-3}$)

Loi de Kohlrausch
 $\sigma = \sum_i \lambda_i^0 c_i$
Loi des gaz parfaits
 $p = \sum_i n_i \frac{RT}{V} = RT \sum_i c_i$
Espèce gazeuse

Une loi de vitesse peut être difficile à étudier lorsqu'elle dépend de plusieurs concentrations en réactifs.

$\alpha A + \beta B \rightarrow \text{produits}$
On introduit B en excès.
 $[B](0) \gg [A](0)$
Sa concentration reste quasi constante.
 $[B](t) \approx [B](0)$

Méthode de la dégénérescence de l'ordre
La loi de vitesse est simplifiée.
 $v \approx k [A]^p [B](0)^q = k_{app} [A]^p$
L'ordre n'apparaît plus, on parle de dégénérescence de l'ordre.
Ordre apparent
 p

Méthode du mélange stoechiométrique
On introduit A et B dans des proportions stoechiométriques.
 $\frac{[B](0)}{[A](0)} = \frac{[A](t)}{[B](t)}$
Il en est de même à tout instant.
 $\frac{[B](t)}{[A](t)} = \frac{[A](t)}{[B](t)}$
La loi de vitesse est simplifiée.
 $v = k [A]^p [B]^q = k_{app} [A]^{p+q}$
Ordre apparent
 $p+q$

Dérivation numérique
 $\frac{d[A](t)}{dt} = v(t)$
On dispose d'un suivi de concentration.
 $[A](t)$

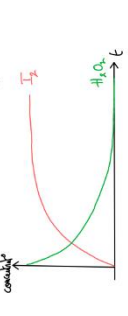
Méthode différentielle
Se ramener à une représentation affine pour déterminer l'ordre apparent.
 $v = k_{app} [A]^p$
 $\ln v = \ln k_{app} + p \ln [A]$

Méthode intégrale
On émet une hypothèse sur l'ordre.
On réalise la représentation graphique (correspondant à l'hypothèse) permettant d'obtenir une droite affine, on analyse le résultat. On recommence si besoin.

On émet une hypothèse sur l'ordre apparent, on vérifie que le temps de demi-réaction répond au critère de l'hypothèse.

Critère
Ordre 0
 $t_{1/2} \propto [A]_0$
Ordre 1
 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}}$
Ordre 2
 $t_{1/2} \propto \frac{1}{[A]_0}$
Méthode des temps de demi-réaction
 $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$
 $\alpha A \rightarrow \text{produits}$
 α coeff stoechi

On s'intéresse à ce qui se passe avant d'atteindre l'état d'équilibre (état final).



Vitesse
Vitesse volumique de disparition d'un réactif R
 $v_{dispar}(t) = -\frac{d[R]}{dt} > 0$
Vitesse volumique d'apparition d'un produit P
 $v_{app}(t) = \frac{d[P]}{dt} > 0$
Vitesse volumique de réaction
 $v(t) = \frac{1}{\nu} \frac{dx}{dt} > 0$

Facteurs cinétiques
Température
Concentration
Utilisation d'un catalyseur
Lumière
Etc.

Ordre partiel par rapport à R
 q_i
Ordre global
 $q = \sum_i q_i$
Une réaction **admet un ordre** si la loi de vitesse peut se mettre sous la forme suivante.
 $v(t) = k(T) \prod_i [R_i]^{q_i}(t)$

Loi d'Arrhenius
 $k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
Facteur pré-exponentiel, rendant compte de la fréquence de collision entre constituants.
Énergie d'activation, rendant compte de la barrière énergétique pour passer des réactifs aux produits.
 E_a ($J \cdot mol^{-1}$)
Toutes les réactions n'admettent pas d'ordre, c'est umodèle.

Loi de vitesse
 $v(t) = k[A]^n = k$
Expression de la vitesse volumique de réaction
 $v(t) = \frac{dx}{dt} = -\frac{d[A]}{dt}$
Représentation graphique
Droite affine de pente $-k$

Ordre 0
 $\frac{d[A]}{dt} = k$
Égalisation
Résolution
 $[A](t) = -kt + c_0$

Loi de vitesse
 $v(t) = k[A]^1 = k[A]$
Expression de la vitesse volumique de réaction
 $v(t) = \frac{dx}{dt} = -\frac{d[A]}{dt}$
Représentation graphique
 $\ln[A] = \ln c_0 - kt$
Droite affine de pente $-k$

Ordre 1
 $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$
Égalisation
Résolution
 $[A](t) = c_0 \exp(-kt)$

Loi de vitesse
 $v(t) = k[A]^2$
Expression de la vitesse volumique de réaction
 $v(t) = \frac{dx}{dt} = -\frac{d[A]}{dt}$
Représentation graphique
 $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{c_0} + 2kt$
Droite affine de pente $2k$

Ordre 2
 $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$
Égalisation
Résolution
 $\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{c_0} + 2kt$

Liaison covalente : liaison entre deux atomes résultant de la mise en commun de **2 électrons de valence**

Les électrons de valence sont ceux présents sur la sous-couche la plus haute en énergie.
On détermine les électrons de valence sur une même période (ligne). Les électrons du bloc central d sont sur une sous-couche plus basse en énergie.
Ces règles ne sont valables que pour la majorité des éléments des premières lignes, il existe des exceptions.

Le modèle de Lewis

Les **gaz nobles** possèdent la structure électronique la plus stable.
Règles de stabilité
Au sein d'une molécule, un atome "cherche" à s'entourer d'un nombre d'électrons lui conférant la structure du gaz noble le plus proche.

Règle du duet (2 électrons)
Règle de l'octet (8 électrons)
Éléments des périodes (lignes) 2 et 3

Exemple de HNO3

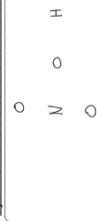
Déterminer le nombre total d'électrons de valence dans la molécule

$$N_e = \left(\sum_{\text{atomes}} N_e \right) - z = 3 \times 6 + 1 \times 5 + 1 \times 1 + 1 \times 0 = 24$$

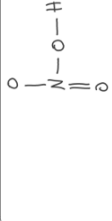
Calculer le nombre de doublets (liants et non-liants)

$$N_D = \frac{N_e}{2} = 12 \text{ (ou } N_D = \frac{N_e - 1}{2} \text{ et 1 e-célibataire)}$$

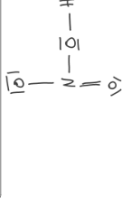
Former la molécule en plaçant au centre l'atome ayant le moins d'électrons de valence (sauf pour H).



Respecter autant que possible la règle du duet et de l'octet.



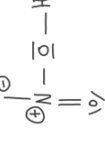
Placer les doublets non-liants et les e-célibataires



Attribuer les charges formelles

$$CF = N_v - N_e$$

Nombre d'électrons attribués à l'atome



Il existe de nombreuses exceptions (se laisser guider par l'exercice).

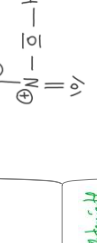
Les doublets liants et non-liants s'écartent le plus possible des uns des autres.

La théorie complète est la VSEPR

Valence Shell Electronic Pairs Repulsion

Dans une liaison l'atome le plus électro-négatif aura tendance à attirer à lui les e-.

Formation facilitée de charges formelles



Moment dipolaire

$$\vec{\mu} = q \times d$$

Liaisons polarisées

Liaison covalente polaire



Dans une molécule

$$\vec{\mu} = \sum \vec{\mu}_i$$

Molécule polaire $\vec{\mu} \neq 0$
Molécule apolaire $\vec{\mu} = 0$

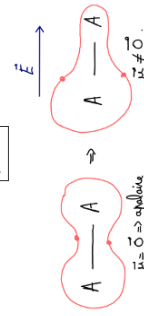
Schéma de Lewis

A ← 4e- célibataire
A | ← 2e- formant une doublet non liant
A ← 2e- formant une doublet liant

Structure et interactions des entités chimiques

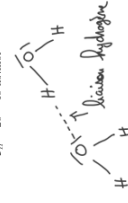
Polarisation par influence

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$$



Liaison hydrogène

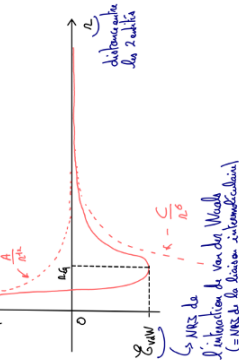
$$E_H \sim 20 - 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



Forces de van der Waals

Interaction impliquant un atome H lié à un atome très EN avec un atome très EN ayant un DNL.

Interaction entre entités chimiques



Keesom : dipôles permanent/permanent

$$E_{p,Keesom} \sim 0 - 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\propto -\frac{1}{r^6}$$

Debye : dipôles permanent/induit

$$E_{p,Debye} \sim 0 - 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\propto -\frac{1}{r^6}$$

London : dipôles instantané/instantané

$$E_{p,London} \sim 10 - 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

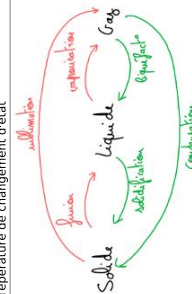
$$\propto -\frac{1}{r^6}$$

Répulsion

$$E_{p,repulsion} \propto \frac{1}{r^{12}}$$

La température de changement d'état augmente avec les interactions moléculaires.

Température de changement d'état



Interaction intermoléculaire

il faut fournir de l'énergie pour vaincre ces forces

Un soluté est incorporé dans un solvant (et forme un mélange homogène).

Solubilité : quantité de matière maximum que l'on peut dissoudre par litre de solution

s (mol.L⁻¹)

3 étapes possibles

Création de la paire d'ions

Solvant polaire (ayant un moment dipolaire)

Séparation de la paire d'ions

Solvant dissociant (ayant une permittivité relative importante)

Interactions stabilisatrice entre les ions et les molécules du solvant

Solvant protique (ayant un H permettant des liaisons hydrogène)

Liquides miscibles

Liquides non miscibles

Paires protiques

Paires aprotiques

Apolaire aprotique

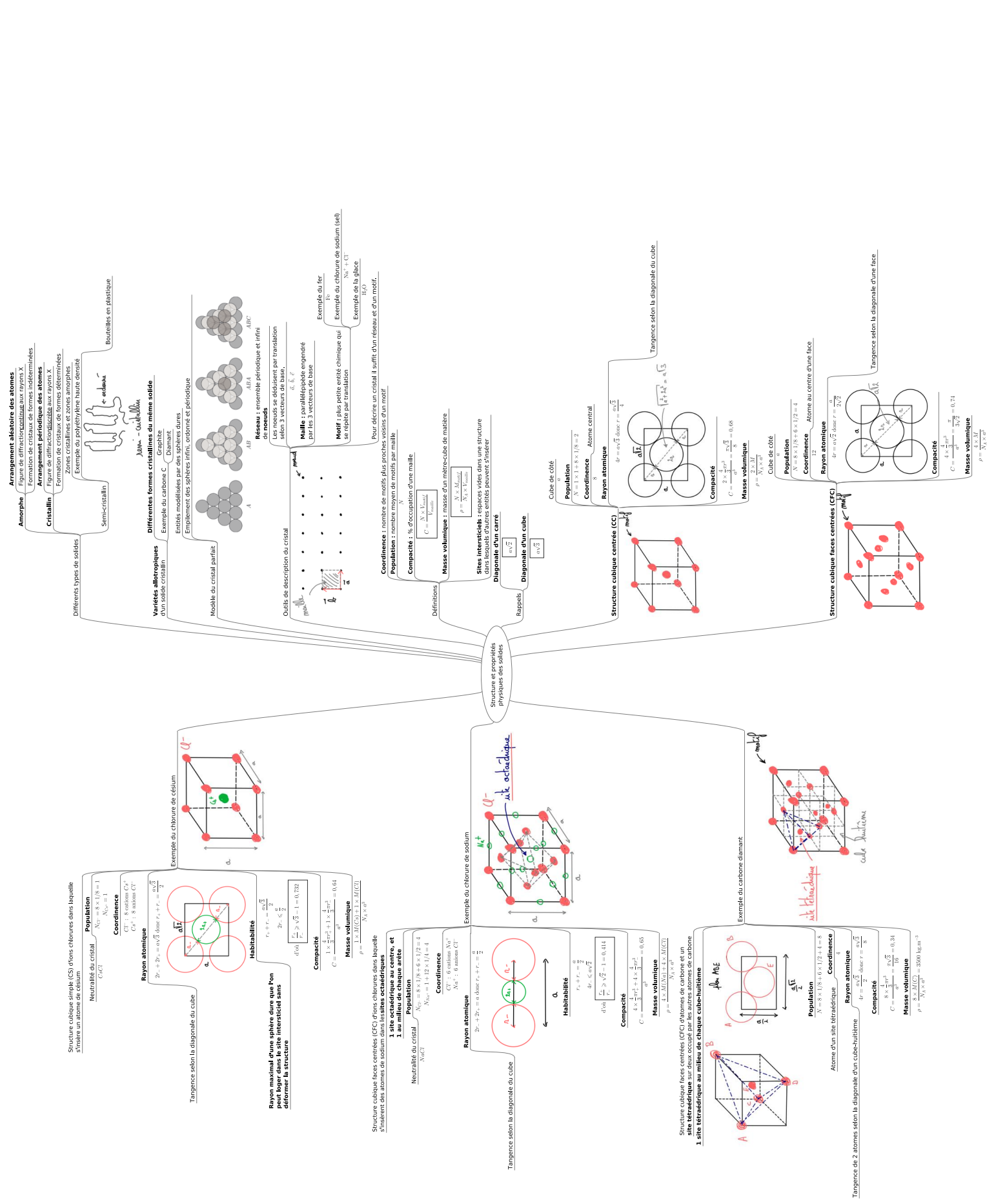
Capacité de deux liquides à former une phase unique.

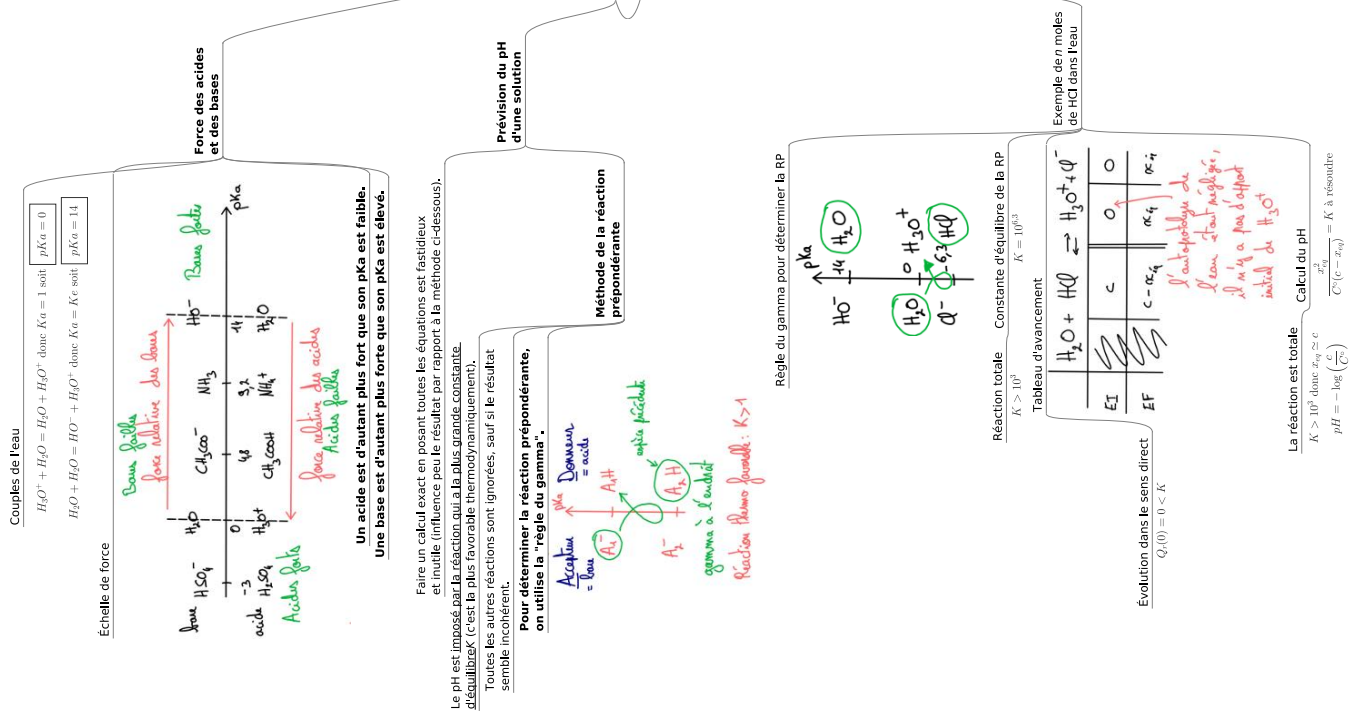
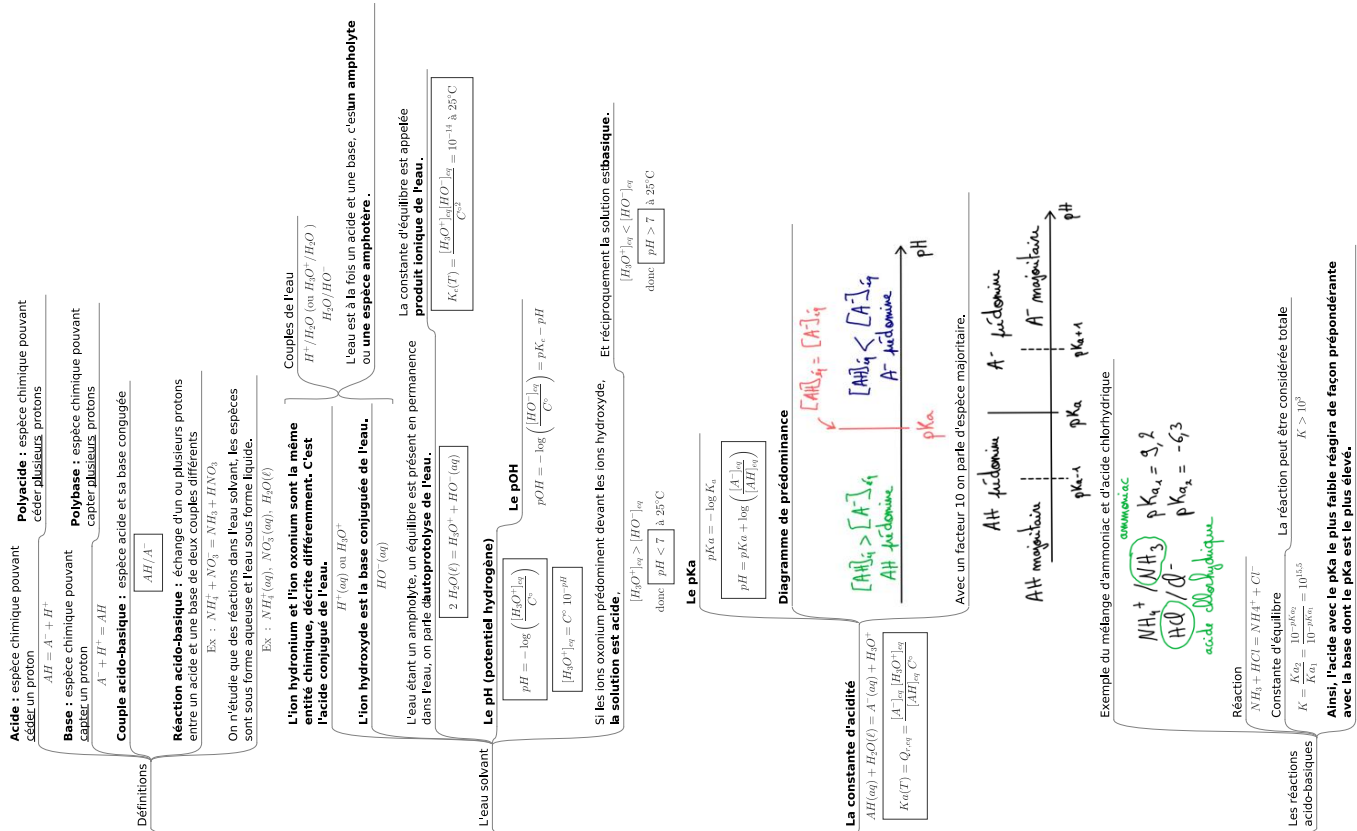
Règle : qui se ressemble s'assemble

3 catégories de solvants

Miscibilité

Dissolution





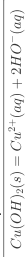
Exemple



L'équilibre est atteint.

$$K = 1/Ks = \frac{1}{[Ca^{2+}]_{eq} [HO^{-}]_{eq}^2}$$

Exemple



Soit absence de précipitation

$$Q_r(0) > K = Ks$$

$$[Ca^{2+}]_0 [HO^{-}]_0^2 < Ks$$

Condition de précipitation

Soit précipitation, un solide apparaît

$$Q_r(0) \leq K = Ks$$

$$[Ca^{2+}]_0 [HO^{-}]_0^2 \geq Ks$$

On ajoute au fur et à mesure l'une des deux espèces constitutives du précipité.

Exemple, ajout d'ions hydroxyde dans une solution d'ions cuivre



Lorsque le premier grain de solide apparaît, il y a équilibre entre le précipité et la phase aqueuse.

Lorsque le premier grain de solide apparaît, il y a équilibre entre le précipité et la phase aqueuse.

$$K = 1/Ks = \frac{1}{[Ca^{2+}]_{eq} [HO^{-}]_{eq}^2}$$

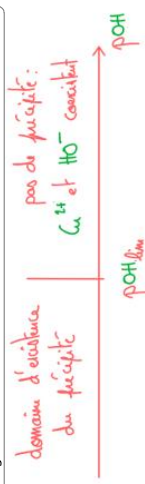
Comme un seul grain est apparu, la concentration en ions cuivre est quasi inchangée.

$$K = 1/Ks \approx \frac{1}{c_0 [HO^{-}]_{lim}^2}$$

$$[HO^{-}]_{lim} \approx \sqrt{\frac{Ks}{c_0}}$$

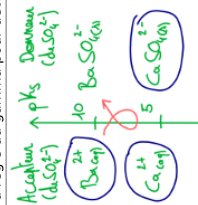
$$\text{et } pOH_{lim} = -\log\left(\sqrt{\frac{Ks}{c_0}}\right)$$

Diagramme d'existence



On considère la réaction prépondérante (RP).

On peut utiliser la règle du gamma pour déterminer la RP.



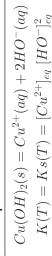
Précipitation compétitive

Dissolution d'un solide : disparition d'un solide par solvation de ses espèces constitutives

Soit dissolution complète

2 situations
Soit dissolution incomplète, le solide restant est en équilibre avec la phase aqueuse

Exemple



On parle de **produit de solubilité**, $Ks(T)$

Précipitation : formation d'un dépôt solide en équilibre avec la phase aqueuse

Introduire une quantité de solide dans l'eau de façon à saturer la solution en ions. Tout le solide n'est pas dissout

2 façons de l'obtenir
Mélanger 2 solutions contenant les espèces constitutives du précipité, un précipité peut alors apparaître

Solubilité : quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution

$$s \text{ (mol.L}^{-1}\text{) ou (g.L}^{-1}\text{)}$$

Exemple, dissolution d'un solide, on considère la solution saturée, donc un solide est encore présent et en équilibre avec la solution.



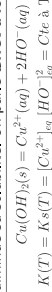
$$Ks = [Ba^{2+}]_{eq} [SO_4^{2-}]_{eq} = \frac{c_{Ba} c_{SO_4}}{V} = s^2$$

$$s = \sqrt{Ks}$$

El	m (mol/L)	Ba^{2+}	SO_4^{2-}	$pKs = 7.6$
El	m (mol/L)	0	0	
El	m (mol/L)	s	s	

qualité dissoute

L'ajout d'une espèce constitutive d'un solide en équilibre avec la solution diminue sa solubilité. On parle **d'effet d'ion commun**.



Le pH peut avoir une influence si au moins l'une des espèces constitutives du solide est une espèce acido-basique.

Formule de Nernst : Pour une électrode associée à un couple oxydant/réducteur et lorsque la composition macroscopique évolue pas on lui associe un potentiel électrochimique.

$$Red = Ox + n e^-$$

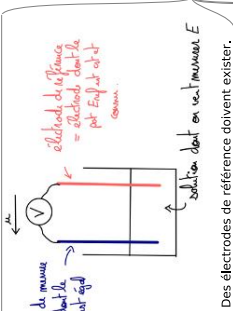
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod a_i^{v_i} \right)$$

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

Autre expression de la loi de Nernst
 $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.06 \text{ V à } 25^\circ \text{C}$

$$E = E^\circ + \frac{0.06}{n} \log \left(\prod a_i^{v_i} \right) \text{ à } 25^\circ \text{C}$$

On ne peut mesurer que des différences de potentiel.



Mesure d'un potentiel

Des électrodes de référence doivent exister.

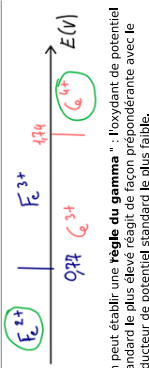
L'électrode standard à hydrogène (ESH) est l'électrode de référence.
 $u = E - E_{ESH}$

Couple H^+/H_2

$E = 0$ à toute température

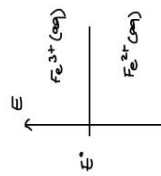
En pratique on utilise des électrodes de référence telles que l'électrode au calomel saturé (ECS).

Avec plusieurs espèces en présence, des domaines de stabilité disjointe engendrent une réaction entre ces espèces.



On peut tracer des diagrammes de prédominance.

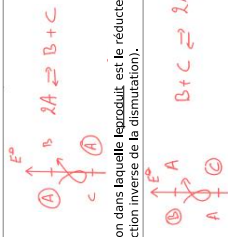
Couple Fe^{2+}/Fe^{3+}
 $Fe^{2+}(aq) = Fe^{3+}(aq) + e^-$
 $E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Fe^{2+}(aq)]}{[Fe^{3+}(aq)]} \right)$



La **constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction** s'obtient en combinant les relations de Nernst associées aux demi-équations de l'équilibre étudié.

$$K(T) = e^{\frac{n_{ox} F}{RT} (E_1 - E_2)}$$

Dismutation : réaction dans laquelle le réactif est le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre.



Médismutation : réaction dans laquelle le produit est le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre (réaction inverse de la dismutation).

Oxydant : espèce chimique pouvant capter un ou plusieurs électrons

$$Ox + ne^- = Red$$

Réducteur : espèce chimique pouvant céder un ou plusieurs électrons

$$Red = Ox + ne^-$$

Couple oxydant/réducteur (redox) : oxydant et son réducteur conjugué

$$Ox / Red$$

Demi-équation d'oxydo-réduction : équation faisant intervenir l'oxydant et son réducteur conjugué

$$Ox + ne^- = Red$$

Réaction d'oxydo-réduction : échange d'un ou plusieurs électrons entre un oxydant et un réducteur de deux couples différents

$$Ex : Cu^{2+}(aq) + Zn(s) = Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$$

Pour équilibrer les demi-équations.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O (\times 2)$$



Nombre de charges électriques élémentaires réelles ou fictives que porte un atome au sein d'une espèce chimique

$$Cr^{3+} : n.o.(Cr) = +III$$

$$Cu^{2+} : n.o.(Cu) = +II$$

$$Cl^- : n.o.(Cl) = -I$$

$$Ag : n.o.(Ag) = 0$$

Caractérise l'état d'oxydation

Il s'agit pour l'élément correspondant de gagner en stabilité en gagnant ou perdant des électrons pour avoir la structure électronique du gaz noble le plus prochain dans la classification périodique.

$$H_2O : n.o.(O) = -II \text{ et } n.o.(H) = +I$$

$$MnO_2 : n.o.(Mn) = +IV \text{ et } n.o.(O) = -II$$

$$ClO^- : n.o.(Cl) = +I \text{ et } n.o.(O) = -II$$

$$Cr_2O_7^{2-} : n.o.(Cr) = +VI \text{ et } n.o.(O) = -II$$

A connaître

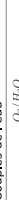
$$H_2 : n.o.(H) = 0$$

$$O_2 : n.o.(O) = 0$$

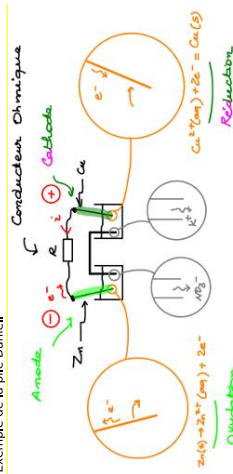
$$H_2O_2 : n.o.(H) = +I \text{ et } n.o.(O) = -I$$

Nombre d'oxydation

Couples de l'eau



Exemple de la pile Daniell



Symbole



Unité

$$(C) \text{ ou } (Ah) \text{ ou } (mA.h)$$

Courant fictif constant

$$I \text{ (pendant } \Delta t)$$

Quantité de matière d'électrons échangés dans l'équation redox

$$n_e$$

Constante de Faraday

$$F = N_A e \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

Unité

$$u = E_+ - E_-$$

Tension aux bornes d'une pile

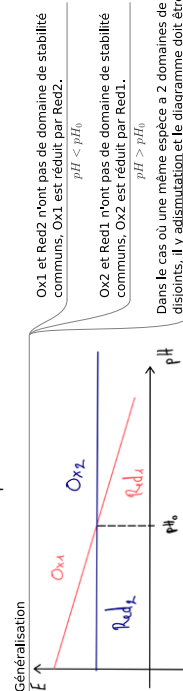
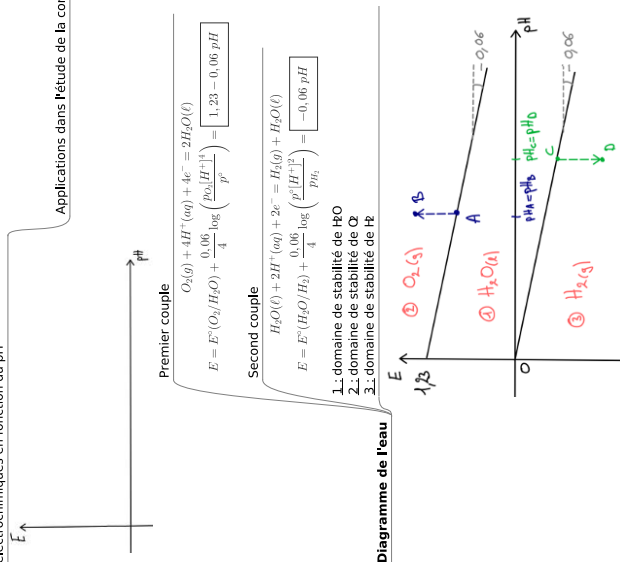
$$u = E_+ - E_-$$

Capacité d'une pile

$$\Delta u = I \cdot \Delta t = n_e \cdot \xi \cdot F$$

Principe : définir des domaines de stabilité d'espèces électrochimiques en fonction du pH

Applications dans l'étude de la corrosion



Espèces et conventions

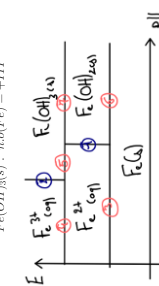
$F_e(s)$, $F_e^{2+}(aq)$, $F_e(OH)_3(s)$, $F_e(OH)_2(s)$

$\epsilon_{\text{total}} = \epsilon = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Nombre d'oxydation et diagramme simplifié

$F_e(s) : n.o(F_e) = 0$
 $F_e^{2+}(aq) : n.o(F_e) = +II$
 $F_e(OH)_2(s) : n.o(F_e) = +II$
 $F_e(OH)_3(s) : n.o(F_e) = +III$

Exemple du diagramme E-pH du fer

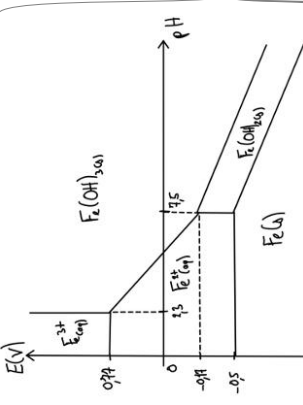


Il faut déterminer des pH de précipitation.

- 1 : $F_e^{2+}(aq) + 3OH^-(aq) = F_e(OH)_3(s)$
 Sur la frontière (premier grain) $K_{s3} = [Fe^{2+}][HO^-]^3$
 Or $K_s = [H_2O][HO^-]$ et $[Fe^{2+}] \approx c$
 $pH = pK_s - \frac{1}{3} \log K_{s3} + \log c$
- 2 : $F_e^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) = F_e(OH)_3(s)$
 Sur la frontière (premier grain) $K_{s3} = [Fe^{3+}][HO^-]^3$
 Or $K_s = [H_2O][HO^-]$ et $[Fe^{3+}] \approx c$
 $pH = pK_s - \frac{1}{3} \log K_{s3} + \log c$

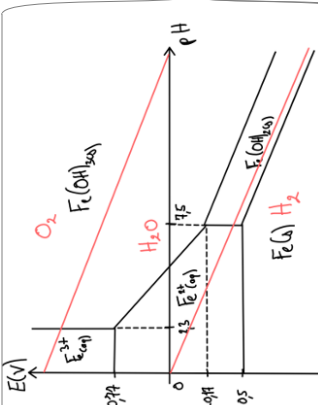
- 3 : $F_e^{2+}(aq) + 2e^- = F_e(s)$
 Sur la frontière (équilibre) :
 $E = E_1^0 + 0,03 \log [Fe^{2+}] = E_1^0 + 0,03 \log c = C1e1$
- 4 : $F_e^{2+}(aq) + 1e^- = F_e^{2+}(aq)$
 Sur la frontière (équilibre) :
 $E = E_2^0 + 0,03 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]} = E_2^0 = C1e2$
- 5 : $F_e(OH)_3(s) + 3H^+(aq) + e^- = F_e^{2+}(aq) + 3H_2O(l)$
 Sur la frontière (équilibre) :
 $E = E_3^0 + 0,06 \log \frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]} = E_3^0 - 0,06 \log c - 0,18 \text{ pH}$
- 6 : $F_e(OH)_2(s) + 2H^+(aq) + 2e^- = F_e(s) + 2H_2O(l)$
 Sur la frontière (équilibre) :
 $E = E_4^0 + 0,03 \log [H^+]^2 = E_4^0 - 0,06 \text{ pH}$
- 7 : $F_e(OH)_3(s) + H^+(aq) + e^- = F_e(OH)_2(s) + H_2O(l)$
 Sur la frontière (équilibre) :
 $E = E_5^0 + 0,06 \log [H^+] = E_5^0 - 0,06 \text{ pH}$

Diagramme E-pH final



- Domaine de passivation**
 $F_e(OH)_3(s)$ et $F_e(OH)_2(s)$
- Domaine de corrosion**
 $F_e^{2+}(aq)$ et $F_e^{3+}(aq)$
- Domaine d'immunité**
 $F_e^{2+}(aq)$ et $F_e^{3+}(aq)$

Stabilité du fer dans l'eau



Fe(s) n'a pas de domaine de stabilité commun avec l'eau, il est oxydé par l'eau (corrosion).

Il faut tenir compte de la cinétique de ces transformations.

