

- 1) Exercices : tout sur les ondes électromagnétiques. Réflexion sur un métal parfait. Électromagnétisme dans les métaux, les plasmas. Coefficients de réflexion et de transmission en amplitude et en énergie. Vitesse de phase et vitesse de groupe.
- 2) Thermodynamique de l'oxydoréduction + révisions d'oxydoréduction de MPSI
- 3) Diffusion thermique **en question de cours uniquement.**

CHIMIE : THERMODYNAMIQUE DE L'OXYDORÉDUCTION

I. Cellule électrochimique

- Électrode et cellule électrochimique
- Anode et Cathode. Description du fonctionnement en générateur et en récepteur. Réaction naturelle de la cellule.
- Expression de la force électromotrice e_{12} de la cellule en fonction des potentiels de Nernst. Formule de Nernst.
- Origine physique de la force électromotrice : différence de potentielle interfaciale métal - solution.
- Thermodynamique d'une réaction électrochimique. Différentielles des fonctions d'état et variation globale de l'enthalpie libre.

$$dG = \delta W_{\text{él}} - T_a \delta S_C \quad \text{et} \quad G_I - G_I = W_{\text{él}} - T_a S_C$$

Analyse du fonctionnement en générateur et interprétation physique de $|\Delta G|$ comme travail électrique maximum récupérable.

- Cas d'une évolution réversible. Condition pratique d'évolution réversible et expression du travail élémentaire électrique.
- Relation fondamentale : $\Delta_r G = -n_1 n_2 F e_{12}$.

II. Application à l'étude générale des réactions d'oxydoréduction

- Enthalpie libre électrochimique d'une demi - équation électrochimique d'un couple Ox/Réd :



Application au calcul de $\Delta_r G^0(T)$ et à la détermination d'une constante d'équilibre. Condition suffisante pour qu'une réaction soit totale : $\Delta E^0 > 0,25 \text{ V}$ à 25°C .

- Critère d'équilibre de la réaction naturelle d'oxydoréduction : égalité des potentiels de Nernst des différents couples : $E_1 = E_2$.
- Autres applications des enthalpies libres électrochimiques : déterminations de E^0 . Couplage entre oxydoréduction et solubilité.

DIFFUSION THERMIQUE. LOI DE FOURIER

I. Flux thermique. Loi de Fourier

- Champ des températures dans un milieu hors équilibre thermique. Définition de la conduction (ou diffusion thermique) : transfert thermique sans mouvement macroscopique, des régions chaudes vers les régions froides.
- Vecteur densité de courant thermique \vec{j}_Q : donne le sens et la direction du transfert thermique en un point M et à t . Il est tel que :

$$\delta^2 Q_M = \vec{j}_Q(M, t) \cdot \overrightarrow{dS}_M dt \quad \text{et} \quad \delta Q_S = \iint_S \vec{j}_Q(M, t) \cdot \overrightarrow{dS}_M dt = \phi(\vec{j}_Q/S) dt$$

$\phi(\vec{j}_Q/S)$ est le flux thermique à travers $S =$ chaleur traversant S par unité de temps.

- Conventions de signe pour orienter S .
- Loi de Fourier : $\vec{j}_Q(M, t) = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$. Ordres de grandeur de λ (conductivité thermique), disposition de \vec{j}_Q par rapport aux surfaces isothermes à t , nécessité du signe $-$. Unité de λ .

II. Équation de diffusion thermique

- Énergie interne d'une phase condensée idéale. Énergie interne massique. Capacité thermique massique c .
- Bilans d'énergie (premier principe) appliqués à des tranches de taille mésoscopiques. Équation de diffusion thermique.
 - a) coordonnées cartésiennes : $T = T(x, t)$;
 - b) coordonnées cylindriques : $T = T(r, t)$;
 - c) coordonnées sphériques : $T = T(r, t)$.
- Prise en compte d'un terme source de densité volumique de puissance $p_v(M, t)$.
- Équation générale : $\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \Delta T + p_v$
- Conditions aux limites (relations de passage) à une interface entre deux solides : continuité de T et de la composante normale de \vec{j}_Q .

III. Conducto-convection

- Phénomène physique à l'interface entre un solide et un fluide. Loi de Newton : $\delta^2 Q = h(T_s - T_f) dS dt$. Coefficient de conducto-convection h . Unité.
- Application à une ailette de refroidissement. Rendement (ou efficacité) de l'ailette.
- Conditions aux limites (relations de passage) à une interface solide - fluide.

IV. Résistance thermique (régime stationnaire)

- \vec{j}_Q à flux conservatif.
- Cas de la barre isolé latéralement. Loi d'Ohm thermique. Résistance thermique.

- Analogies entre thermodynamique et électromagnétisme. Grandeurs analogues.
- Associations en série et en parallèles. Schémas électrocinétiques équivalents. Théorèmes ponts diviseurs.
- Résistance thermique de conducto-convection $R_{th}^{cc} = \frac{1}{hS}$.

QUESTIONS DE COURS

1. Potentiel de Nernst. Expression du potentiel de Nernst d'un couple Ox/Réd à toute température, puis à 25°C.
2. Définir \vec{j}_Q et son lien avec la chaleur qui traverse une surface S . Énoncer la loi de Fourier. Donner des ordres de grandeur de λ . Discuter la direction et l'orientation de \vec{j}_Q . Nécessité du signe $-$.
3. Établir des bilans d'énergie (premier principe) sur des tranches mésoscopiques, avec ou sans terme source p_v dans les trois systèmes de coordonnées : cartésienne, cylindrique et sphérique.
4. Énoncer loi de Newton et le contexte de son application.
5. Énoncer les conditions aux limites (relations de passage) a) à une interface solide - solide. b) à une interface solide - fluide. Dans le premier cas, démontrer la continuité de la composante normale de \vec{j}_Q .
6. En régime stationnaire, dresser un tableau d'analogies entre la diffusion thermique et l'électromagnétisme, avec les grandeurs analogues. Déterminer la résistance thermique R_{th} d'une barre isolée latéralement, avec $T = T(x)$.
7. Énoncer et démontrer les deux lois d'association des résistances thermiques : en série et en parallèle.