



Bilan du programme de physique-chimie PSI*

LYCÉE LAKANAL — PSI*

Ce document rassemble, chapitre par chapitre, ce qu'il faut **savoir** (lois, résultats, ordres de grandeur) et **savoir faire** (méthodes) en fin de PSI*. Il suit l'organisation du programme officiel. Il ne remplace pas le cours : il sert à le *réviser*, à vérifier qu'aucune notion n'a été oubliée et à repérer les liens entre les chapitres. Les encadrés « **Regard étoilé** » signalent les points qui font la différence aux concours les plus exigeants ; les encadrés « **Pièges** » recensent les erreurs les plus fréquentes.

Table des matières

1 Outils transverses	3
1.1 Analyse vectorielle	3
1.2 Le bilan local universel	3
1.3 Analyse dimensionnelle et ordres de grandeur	3
1.4 Mesures et incertitudes	4
1.5 Outils numériques (Python)	4
2 Électronique	5
2.1 Systèmes linéaires et stabilité	5
2.2 L'ALI et la rétroaction	5
2.3 Oscillateurs	6
2.4 Électronique numérique	7
2.5 Modulation et démodulation	7
3 Phénomènes de transport	8
3.1 Transport de charge	8
3.2 Transfert thermique par conduction	8
3.3 Diffusion de particules	10
3.4 Fluides en écoulement	10
4 Bilans macroscopiques	12
4.1 Le système fermé	12
4.2 Bilans d'énergie	12
4.3 Bilans de quantité de mouvement et de moment cinétique	13
5 Électromagnétisme	14
5.1 Symétries	14
5.2 Champ électrique en régime stationnaire	14
5.3 Condensateur	15
5.4 Champ magnétique en régime stationnaire	15
5.5 Électromagnétisme dans l'ARQS	15
5.6 Milieux ferromagnétiques	16
6 Conversion de puissance	18
6.1 Puissance en régime sinusoïdal	18
6.2 Transformateur	18
6.3 Conversion électro-magnéto-mécanique	18
6.4 Conversion électronique statique	19

7	Physique des ondes	21
7.1	Équation de d'Alembert à une dimension	21
7.2	Ondes sonores dans les fluides	21
7.3	Ondes électromagnétiques	22
7.4	Absorption et dispersion	22
7.5	Interfaces	23
8	Thermochimie et procédés industriels	24
8.1	Premier principe : effets thermiques	24
8.2	Deuxième principe : évolution et équilibre	24
8.3	Procédés industriels continus	25
9	Électrochimie	26
9.1	Thermodynamique de l'oxydoréduction	26
9.2	Cinétique : courbes courant-potentiel	26
9.3	Piles, accumulateurs, électrolyseurs	26
9.4	Corrosion humide	27

Chapitre 1

Outils transverses

Programme : formation expérimentale, mesures et incertitudes, outils mathématiques et numériques (annexes 2 et 3)

1.1 Analyse vectorielle

🔧 Opérateurs et théorèmes intégraux

En cartésiennes, avec $\vec{\nabla} = (\partial_x, \partial_y, \partial_z)$: $\overrightarrow{\text{grad}} f = \vec{\nabla} f$, $\text{div } \vec{A} = \vec{\nabla} \cdot \vec{A}$, $\overrightarrow{\text{rot}} \vec{A} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}$, $\Delta f = \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}} f)$.

$$\oint_{\Sigma} \vec{A} \cdot d\vec{S} = \iiint_V \text{div } \vec{A} d\tau \quad (\text{Green-Ostrogradski}) \quad \oint_{\Gamma} \vec{A} \cdot d\vec{\ell} = \iint_S \overrightarrow{\text{rot}} \vec{A} \cdot d\vec{S} \quad (\text{Stokes})$$

Identités : $\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{grad}} f) = \vec{0}$, $\text{div}(\overrightarrow{\text{rot}} \vec{A}) = 0$, $\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}} \vec{A}) = \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div } \vec{A}) - \Delta \vec{A}$. Différentielle : $df = \overrightarrow{\text{grad}} f \cdot d\vec{r}$.

★ Regard étoilé

Un champ à rotationnel nul dérive d'un potentiel scalaire (sur un domaine sans « trou ») ; un champ à divergence nulle est **à flux conservatif** : son flux est le même à travers toute section d'un tube de champ. Ces deux propriétés structurent tout l'électromagnétisme (potentiel V , conservation du flux de $\vec{B}$) et toute la mécanique des fluides (débit volumique conservé si $\text{div } \vec{v} = 0$).

1.2 Le bilan local universel

🔧 Équation locale de conservation

Pour une grandeur extensive de densité volumique ρ_X , de vecteur densité de courant $\vec{j}_X$ et de taux de production volumique σ_X :

$$\boxed{\frac{\partial \rho_X}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_X = \sigma_X} \quad (\text{à 1D cartésien : } \frac{\partial \rho_X}{\partial t} + \frac{\partial j_X}{\partial x} = \sigma_X).$$

grandeur	densité	courant	source	loi phénoménologique
charge	ρ	$\vec{j}$	0	Ohm : $\vec{j} = \sigma \vec{E}$
énergie interne	$\rho c T$	$\vec{j}_Q$	p_v (Joule...)	Fourier : $\vec{j}_Q = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$
particules	n	$\vec{j}_N$	réactions	Fick : $\vec{j}_N = -D \overrightarrow{\text{grad}} n$
masse (fluide)	μ	$\mu \vec{v}$	0	–
énergie EM	u_{em}	$\vec{\Pi}$	$-\vec{j} \cdot \vec{E}$	–

✂ Méthode : établir une équation locale

- Choisir un volume élémentaire adapté à la géométrie (tranche $[x, x + dx]$, coquille cylindrique $[r, r + dr]$ ou sphérique).
- Écrire : variation pendant dt = entrées – sorties + production, au premier ordre en dx et dt .
- Attention aux surfaces qui dépendent de r en géométrie courbe : $\Phi(r) = j(r) 2\pi r h$ et non $j(r) S$.
- Combiner avec la loi phénoménologique pour obtenir une équation fermée (diffusion, etc.).

1.3 Analyse dimensionnelle et ordres de grandeur

- Vérifier systématiquement l'homogénéité ; les arguments de exp, ln, cos sont sans dimension.
- Analyse en ordre de grandeur d'une équation aux dérivées partielles : on remplace $\partial/\partial t$ par $1/\tau$ et $\partial/\partial x$ par $1/L$. Par exemple, la diffusion donne $\tau \sim L^2/D$, la propagation $\tau \sim L/c$.
- Nombres sans dimension = rapports de temps (ou de termes) : Reynolds, $\omega\tau$, L/λ (ARQS), L/δ (effet de peau). Deux systèmes de mêmes nombres sans dimension sont **semblables** (maquettes).

1.4 Mesures et incertitudes

Incertitudes-types

- **Type A** (série de N mesures indépendantes) : $u(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{N}}$, s écart-type expérimental.
- **Type B** : loi uniforme sur $[x_0 - a, x_0 + a] \Rightarrow u = a/\sqrt{3}$ (lecture de graduation, tolérance constructeur).
- **Composition** pour des sources indépendantes : somme/différence $u(y)^2 = \sum u(x_i)^2$; produit/quotient $\left(\frac{u(y)}{y}\right)^2 = \sum \left(\frac{u(x_i)}{x_i}\right)^2$ (avec les puissances : $y = x^n \Rightarrow u(y)/|y| = |n| u(x)/|x|$).
- **Monte-Carlo** : tirer $N \sim 10^5$ jeux de valeurs selon leurs lois, calculer y pour chacun ; $u(y)$ = écart-type des résultats. Valable pour toute expression, sans approximation linéaire.
- **Écart normalisé** : $z = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{u_1^2 + u_2^2}}$; compatibilité si $z \leq 2$.
- **Régression linéaire** : valider par les résidus (barres d'incertitude ou écarts normalisés ≤ 2 , *sans tendance*) ; incertitudes sur pente et ordonnée par Monte-Carlo.
- Écriture : u avec 1 ou 2 chiffres significatifs, valeur arrondie au même rang.

1.5 Outils numériques (Python)

Problème	Méthode et point de vigilance
EDO $\dot{X} = \Phi(t, X)$	Euler explicite $X_{n+1} = X_n + dt \Phi(t_n, X_n)$ (erreur en dt , n'amortit pas : <i>amplifie</i> un oscillateur) ; RK4 (erreur en dt^4) ; odeint . Ordre 2 : vecteur $X = (x, \dot{x})$.
Équation de diffusion 1D	$T_i^{n+1} = T_i^n + r(T_{i+1}^n - 2T_i^n + T_{i-1}^n)$, $r = Ddt/dx^2 \leq \frac{1}{2}$ (stabilité).
Zéro d'une fonction	dichotomie (convergence garantie, une décimale binaire par itération) ; isoler d'abord les racines sur une grille.
Spectre	np.fft.rfft , rfftfreq ; amplitudes $ S_0 /N$ et $2 S_n /N$; résolution $1/T_a$, fréquence max $f_e/2$.
Statistiques	rng.normal , rng.uniform , np.std(x, ddof=1) , np.polyfit .

Chapitre 2

Électronique

Programme : 1.1 Stabilité des systèmes linéaires – 1.2 Rétroaction – 1.3 Oscillateurs – 1.4 Électronique numérique – 1.5 Modulation-démodulation

2.1 Systèmes linéaires et stabilité

Trois écritures d'un même système

Un système linéaire continu invariant est décrit indifféremment par

- son équation différentielle $a_n \frac{d^n s}{dt^n} + \dots + a_0 s = b_m \frac{d^m e}{dt^m} + \dots + b_0 e$;
- sa fonction de transfert opérationnelle $H(p) = \frac{b_m p^m + \dots + b_0}{a_n p^n + \dots + a_0}$ (règle : $p \leftrightarrow d/dt$) ;
- sa fonction de transfert harmonique $\underline{H}(j\omega) = H(p = j\omega)$.

Stabilité : le système est stable si la solution de l'équation homogène (régime libre) tend vers 0. **Critère** (ordres 1 et 2) : stable $\iff$ tous les coefficients a_k du dénominateur sont **non nuls et de même signe**.

Pièges classiques

Le critère des signes n'est *suffisant* qu'aux ordres 1 et 2. Un système à la limite de stabilité ($a_1 = 0$ à l'ordre 2) oscille indéfiniment : c'est la condition d'oscillation d'un oscillateur quasi sinusoïdal. Un filtre « instable » n'a pas de régime sinusoïdal forcé : sa fonction de transfert harmonique n'a alors pas de sens physique.

2.2 L'ALI et la rétroaction

Modèle de l'ALI

Résistance d'entrée infinie ($i_+ = i_- = 0$), résistance de sortie nulle, et en régime linéaire

$$\tau \frac{dv_s}{dt} + v_s = \mu_0 \varepsilon, \quad \underline{\mu} = \frac{\mu_0}{1 + j\omega/\omega_c}, \quad \varepsilon = v_+ - v_-,$$

avec saturation $|v_s| \leq V_{\text{sat}}$. Limites : **vitesse de balayage** $|dv_s/dt| \leq \sigma$ (signal triangulaire en sortie, distorsion qui augmente avec l'amplitude et la fréquence) et **saturation en courant** $|i_s| \leq i_{\text{max}}$ (écrêtage dépendant de la charge).

Ordres de grandeur

$\mu_0 \sim 10^5$, $f_c = \omega_c/2\pi \sim 10 \text{ Hz}$, produit gain-bande $\mu_0 f_c \sim 1 \text{ MHz}$, $V_{\text{sat}} \simeq 13\text{--}15 \text{ V}$, $\sigma \sim 1 \text{ à } 10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $i_{\text{max}} \sim 20 \text{ mA}$.

Stabilité et rétroaction

- Rétroaction sur la borne **inverseuse** (seule ou dominante) : régime linéaire **probablement stable**. Avec l'ALI idéal ($\mu_0 \rightarrow \infty$) : $\varepsilon = 0$.
- Pas de rétroaction ou rétroaction sur la borne **non inverseuse** seule : régime linéaire instable $\Rightarrow$ **saturation** ($v_s = \pm V_{\text{sat}}$ selon le signe de ε).
- Démonstration type (non inverseur, $\beta = R_1/(R_1 + R_2)$) : $\tau \dot{v}_s + (1 + \mu_0 \beta) v_s = \mu_0 e$ stable ; même montage avec les entrées permutées : $\tau \dot{v}_s + (1 - \mu_0 \beta) v_s = \dots$ instable.
- **Conservation du produit gain-bande** : en boucle fermée, $G_0 = \frac{\mu_0}{1 + \mu_0 \beta} \simeq \frac{1}{\beta}$ et $\omega_{c,BF} = \omega_c(1 + \mu_0 \beta)$, donc $G_0 f_{c,BF} = \mu_0 f_c$. Gagner en gain, c'est perdre en bande passante.

montage (ALI idéal, linéaire)	relation	impédance d'entrée
suiveur	$v_s = v_e$	infinie
non inverseur	$v_s = \left(1 + \frac{R_2}{R_1}\right) v_e$	infinie
inverseur	$v_s = -\frac{R_2}{R_1} v_e$	R_1
intégrateur inverseur	$RC \frac{dv_s}{dt} = -v_e$	R

★ Regard étoilé

Pourquoi l'impédance d'entrée compte-t-elle ? Un filtre de forte impédance d'entrée et de faible impédance de sortie ne charge pas l'étage précédent et n'est pas perturbé par l'étage suivant : les fonctions de transfert de filtres en **cascade** se multiplient. C'est l'intérêt majeur des filtres actifs (avec suiveurs).

🔧 Comparateurs (ALI saturé)

- **Comparateur simple** : $v_s = V_{\text{sat}} \operatorname{sgn}(v_+ - v_-)$. Pour une entrée sinusoïdale, la sortie est un créneau : un système non linéaire **crée des harmoniques**.
- **Comparateur à hystérésis** (trigger de Schmitt) inverseur (entrée sur $-$, pont R_1, R_2 de la sortie vers $+$) : basculements pour $v_e = \pm \frac{R_1}{R_1 + R_2} V_{\text{sat}}$. Non inverseur (entrée via R_1 sur $+$, R_2 de la sortie vers $+$, $-$ à la masse) : seuils $\pm \frac{R_1}{R_2} V_{\text{sat}}$.
- L'état de sortie dépend de l'histoire de l'entrée : **fonction mémoire**. Le cycle se parcourt dans un sens imposé (à savoir tracer).

🔧 Méthode : étudier un montage à ALI

- Repérer la rétroaction pour présumer du régime (linéaire ou saturé) ; si besoin, le confirmer par l'étude de stabilité avec le modèle du premier ordre.
- Régime linéaire idéal : $\varepsilon = 0$, $i_{\pm} = 0$, puis lois des nœuds en termes de potentiels (Millman).
- Régime saturé : $v_s = \pm V_{\text{sat}}$, puis chercher la condition de basculement (ε change de signe).
- Toujours vérifier *a posteriori* les hypothèses ($|v_s| < V_{\text{sat}}$, courant de sortie).

2.3 Oscillateurs

🔧 Oscillateur quasi sinusoïdal

Amplificateur de gain A bouclé sur un filtre passe-bande $\underline{\beta}(j\omega)$ (rétroaction positive) :

- **Condition théorique d'oscillation** (Barkhausen) : $A \underline{\beta}(j\omega_0) = 1$, soit une condition de **phase** (fixe ω_0) et une condition de **gain**.
- **Démarrage** : sur l'équation différentielle du système bouclé, le coefficient d'amortissement doit être **négatif** (système instable) : les oscillations naissent du bruit et croissent exponentiellement.
- **Stabilisation de l'amplitude** : par une non-linéarité (saturation de l'ALI). Le régime établi est un **cycle limite** dans le plan de phase, indépendant des conditions initiales.
- **Pont de Wien** : $\underline{\beta} = \frac{1}{3 + j\left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}\right)}$, $\omega_0 = \frac{1}{RC}$, $\beta_{\text{max}} = \frac{1}{3}$; avec un non inverseur de gain $A = 1 + R_2/R_1$:
 $\ddot{u} + \omega_0(3 - A)\dot{u} + \omega_0^2 u = 0$, démarrage si $A > 3$ ($R_2 > 2R_1$).

Compromis : A juste au-dessus du seuil $\Rightarrow$ signal quasi sinusoïdal mais démarrage lent ; A grand $\Rightarrow$ démarrage rapide mais signal riche en harmoniques et fréquence décalée.

🔧 Oscillateur de relaxation

Intégrateur inverseur (R, C) bouclé sur un comparateur à hystérésis non inverseur (seuils $\pm V_{\text{sat}} R_1/R_2$) : sortie créneau $\pm V_{\text{sat}}$, sortie de l'intégrateur triangulaire de pente $\mp V_{\text{sat}}/(RC)$. Chaque demi-période correspond à une

excursion de $2V_{\text{sat}}R_1/R_2$, d'où

$$T = 4RC \frac{R_1}{R_2}.$$

Signaux non sinusoïdaux : spectres riches (créneau : harmoniques impaires en $1/n$; triangle : en $1/n^2$).

2.4 Électronique numérique

🔊 Échantillonnage

- **Condition de Nyquist-Shannon** : pour qu'un signal de fréquence maximale f_{max} soit correctement représenté, $f_e > 2f_{\text{max}}$.
- Sinon, **repliement** : une composante de fréquence f apparaît à la fréquence $|f - kf_e|$ la plus proche dans $[0, f_e/2]$ (analogie stroboscopique). Il est impossible de corriger le repliement après coup $\Rightarrow$ filtre analogique **anti-repliement** avant le CAN.
- **Analyse spectrale numérique** (N points pendant $T_a = NT_e$) : résolution $\delta f = 1/T_a$, spectre utile jusqu'à $f_e/2$. Pour séparer des raies distantes de Δf : $T_a \gg 1/\Delta f$; pour voir f_{max} : $f_e > 2f_{\text{max}}$; donc $N = T_a f_e$ grand.
- **Filtrage numérique** : chaîne CAN $\rightarrow$ algorithme (relation de récurrence, ex. $s_k = s_{k-1} + \frac{T_e}{\tau}(e_{k-1} - s_{k-1})$) $\rightarrow$ CNA. Il n'imité le filtre analogique que si $T_e \ll \tau$; sa réponse fréquentielle est périodique de période f_e .

2.5 Modulation et démodulation

🔊 Modulation d'amplitude

- Signal modulé : $s(t) = A[1 + m \cos(\Omega t)] \cos(\omega_p t)$, produit d'une porteuse (ω_p) et d'une modulante ($\Omega \ll \omega_p$) ; m taux de modulation ($m < 1$ pour éviter la surmodulation). Modulations de fréquence et de phase : l'information est codée dans la fréquence ou la phase instantanée.
- Spectre : raie à ω_p (amplitude A) et deux raies latérales à $\omega_p \pm \Omega$ (amplitude $mA/2$). Un message de bande $[0, F]$ occupe la bande $[f_p - F, f_p + F]$.
- **Démodulation** : il faut ramener le spectre autour de 0, ce qu'aucun filtre linéaire ne peut faire (un système linéaire ne crée pas de fréquences) $\Rightarrow$ opération **non linéaire**. **Démodulation synchrone** : multiplication par $\cos(\omega_p t)$ (porteuse reconstituée, en phase), qui produit le message autour de 0 et des termes autour de $2\omega_p$, puis filtrage passe-bas.

📏 Ordres de grandeur

Radio AM : GO 150–300 kHz, PO 0,5–1,6 MHz ; radio FM : 88–108 MHz ; téléphonie mobile : 0,7 à 3,5 GHz ; Wi-Fi : 2,4 et 5 GHz. Intérêt de la modulation : antennes de taille $\sim \lambda/4$ raisonnable, partage du spectre entre émetteurs (multiplexage fréquentiel).

★ Regard étoilé

La modulation exploite le même principe mathématique que le repliement : multiplier deux signaux sinusoïdaux crée les fréquences somme et différence. La détection synchrone (TP effet Doppler) en est une application : elle permet d'extraire un signal très faible noyé dans le bruit, pourvu qu'on dispose d'une référence à la bonne fréquence.

Chapitre 3

Phénomènes de transport

Programme : 2.1 Transport de charge – 2.2 Transfert thermique par conduction – 2.3 Diffusion de particules – 2.4 Fluides en écoulement

3.1 Transport de charge

Conservation de la charge et loi d'Ohm

- Densités : $\rho = \sum_k n_k q_k$, $\vec{j} = \sum_k n_k q_k \vec{v}_k$; intensité $I = \iint_S \vec{j} \cdot d\vec{S}$.
- Conservation : $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{j} = 0$. En régime stationnaire, $\text{div } \vec{j} = 0$: $\vec{j}$ est à flux conservatif, d'où la **loi des nœuds** ; on définit lignes et tubes de courant.
- Loi d'Ohm locale : $\vec{j} = \sigma \vec{E}$. Résistance d'un conducteur cylindrique (longueur L , section S) : $R = \frac{L}{\sigma S}$.
- Puissance volumique cédée aux porteurs : $p_v = \vec{j} \cdot \vec{E} = \frac{j^2}{\sigma}$ (effet Joule : transfert irréversible vers le réseau, via les collisions).

Méthode : modèle de Drude

Électron de masse m soumis à $-e\vec{E}$ et à une force de « frottement » $-m\vec{v}/\tau$ modélisant les collisions : en régime permanent, $\vec{v} = -\frac{e\tau}{m}\vec{E}$, d'où $\vec{j} = -ne\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m}\vec{E}$, soit $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$. Le temps d'établissement du régime permanent est τ .

Ordres de grandeur

Cuivre : $\sigma = 6 \cdot 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, $n \simeq 8 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$, $\tau \sim 2 \cdot 10^{-14} \text{ s}$, vitesse d'ensemble $\sim 0,1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $1 \text{ A} \cdot \text{mm}^{-2}$. Eau de mer $\sim 5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, verre $\sim 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Regard étoilé

Critique du modèle de Drude : le libre parcours moyen calculé ($\ell = v\tau$, plusieurs dizaines de nanomètres avec la vitesse de Fermi $\sim 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) est cent fois plus grand que la distance interatomique (0,25 nm) : les électrons ne « heurtent » pas les ions du réseau. Seule la mécanique quantique (électrons dans un réseau périodique, diffusés par les défauts et les vibrations) rend compte de σ .

3.2 Transfert thermique par conduction

Principes et loi de Fourier

- Forme infinitésimale : $dU = \delta W + \delta Q$, $dS = \delta S_e + \delta S_c$ avec $\delta S_e = \delta Q/T_0$ (monotherme) et $\delta S_c \geq 0$. Le « d » désigne la différentielle d'une fonction d'état, le « δ » une quantité échangée (dépend du chemin).
- Trois modes : conduction (diffusion, sans mouvement macroscopique), convection (transport par le fluide), rayonnement (sans support matériel).
- **Équilibre thermodynamique local** : à l'échelle mésoscopique, chaque élément est à l'équilibre, ce qui définit des champs $T(M, t)$, $u(M, t) \dots$
- Loi de Fourier : $\vec{j}_Q = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$ (le flux va du chaud vers le froid) ; flux thermique $\Phi = \iint \vec{j}_Q \cdot d\vec{S}$ (en W).

📏 Ordres de grandeur

Conductivité thermique λ (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) : air 0,025 ; laine de verre 0,04 ; eau 0,6 ; béton 1 ; verre 1 ; acier 50 ; cuivre 400. Diffusivités $D = \lambda/(\rho c)$: 10^{-7} (eau, béton) à $10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (cuivre).

⚖️ Équation de la diffusion thermique

Bilan d'énergie à volume constant (cartésien 1D) : $\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j_Q}{\partial x} + p_v$, d'où

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T + p_v, \quad D = \frac{\lambda}{\rho c}.$$

En cylindriques et sphériques (à une variable) : $\Delta T = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right)$ et $\Delta T = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right)$ (on retrouve ces formes par un bilan sur une coquille).

- Ordre de grandeur : $\tau \sim L^2/D$ (et $L \sim \sqrt{Dt}$) : diffuser deux fois plus loin prend quatre fois plus de temps.
- Équation **non invariante** par $t \rightarrow -t$ (dérivée d'ordre 1 en temps) : le phénomène est **irréversible**.

⚖️ Conditions aux limites

- Continuité du flux thermique à toute interface (pas d'accumulation sur une surface).
- Contact thermique parfait : continuité de T .
- Interface solide-fluide (relation de Newton, fournie) : $\vec{j}_Q \cdot \vec{n} = h(T_{\text{paroi}} - T_{\text{fluide}})$, $h \sim 10 \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ (air calme) à 10^3 – 10^4 (eau en écoulement).

⚖️ Régime stationnaire et résistance thermique

Sans source, en régime stationnaire, Φ est conservé le long d'un tube de flux et $T_1 - T_2 = R_{th} \Phi$ (analogue de la loi d'Ohm, $T \leftrightarrow V$, $\Phi \leftrightarrow I$).

plaque (e, S)	cylindre creux (r_1, r_2, H)	sphère creuse	conducto-convection
$\frac{e}{\lambda S}$	$\frac{\ln(r_2/r_1)}{2\pi\lambda H}$	$\frac{1}{4\pi\lambda} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$	$\frac{1}{hS}$

Associations série (même flux, résistances qui s'ajoutent) et parallèle (même ΔT , conductances qui s'ajoutent).

Conditions : régime stationnaire (ou ARQS), pas de source, tube de flux bien défini (parois latérales calorifugées).

⚖️ ARQS thermique

Un corps de capacité thermique C quasi uniforme (τ_{diff} interne court) relié à un thermostat par R_{th} : $C \frac{dT}{dt} = -\frac{T - T_0}{R_{th}}$, temps caractéristique $\tau = R_{th}C$ (analogue du circuit RC). L'ARQS est justifiée si le temps de diffusion dans la résistance thermique est petit devant τ (capacité de la résistance négligeable).

⚖️ Ondes thermiques

Excitation $T(0, t) = T_m + \theta_0 \cos \omega t$ d'un milieu semi-infini : en notation complexe $\theta \propto e^{j(\omega t - kx)}$, la relation de dispersion est $k^2 = -j\omega/D$, d'où $k = \frac{1-j}{\delta}$ et

$$T(x, t) = T_m + \theta_0 e^{-x/\delta} \cos\left(\omega t - \frac{x}{\delta}\right), \quad \delta = \sqrt{\frac{2D}{\omega}}.$$

Atténuation sur quelques δ et **déphasage** croissant avec la profondeur. Sol : $\delta \simeq 15 \text{cm}$ (journalier), $\simeq 3 \text{m}$ (annuel) $\Rightarrow$ cave à température constante.

3.3 Diffusion de particules

Loi de Fick et équation de diffusion

Deux modes : diffusion et convection. Loi de Fick : $\vec{j}_N = -D \overrightarrow{\text{grad}} n$; débit de particules à travers S : $\iint \vec{j}_N \cdot d\vec{S}$. Bilan : $\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_N = \sigma_N$ (terme source si réaction), d'où $\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n + \sigma_N$. Phénomène irréversible, $L \sim \sqrt{Dt}$.

Ordres de grandeur

$D \sim 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans les gaz, 10^{-9} dans les liquides, $< 10^{-12}$ dans les solides. Diffuser un sucre sur 1 cm dans l'eau sans agiter prend $\sim 10^5 \text{ s}$, d'où l'intérêt de la convection (agitation).

★ Regard étoilé

Les trois lois phénoménologiques (Ohm, Fourier, Fick) ont la même structure : un *flux* proportionnel au *gradient* d'une grandeur intensive (potentiel, température, densité), avec un coefficient positif qui traduit l'irréversibilité. Ce sont des lois **linéaires**, valables près de l'équilibre. Les mêmes équations donnent les mêmes solutions : effet de peau électromagnétique et onde thermique ont la même forme.

3.4 Fluides en écoulement

Description eulérienne et conservation de la masse

- Particule de fluide : système **mésoscopique** de masse constante (grand devant le libre parcours moyen, petit devant les échelles de l'écoulement). Vitesse mésoscopique = moyenne des vitesses microscopiques.
- Accélération (dérivée particulaire) : $\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v}$ (terme local + terme convectif, non linéaire). Elle peut être non nulle en écoulement stationnaire.
- Débit massique $D_m = \iint \mu \vec{v} \cdot d\vec{S}$, débit volumique $D_v = \iint \vec{v} \cdot d\vec{S}$.
- Conservation de la masse : $\frac{\partial \mu}{\partial t} + \text{div}(\mu \vec{v}) = 0$. Stationnaire : D_m conservé le long d'un tube de courant.
- Écoulement incompressible et homogène : μ uniforme et constant $\Rightarrow \text{div } \vec{v} = 0$ et D_v conservé (un tube qui se resserre accélère le fluide). Un liquide en écoulement à vitesse $\ll c_{\text{son}}$ est quasi incompressible ; un gaz aussi si $v \ll c_{\text{son}}$.

Ordres de grandeur

Masses volumiques : eau $10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, air $1,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (CNTP). Viscosités dynamiques : eau $10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, air $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, glycérine $\sim 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

Actions de contact

- Pression : force normale $-P dS \vec{n}_{\text{ext}}$; équivalent volumique $-\overrightarrow{\text{grad}} P$.
- Statique : $\overrightarrow{\text{grad}} P = \mu \vec{g}$. Fluide incompressible : $P + \mu g z = \text{cste}$. Atmosphère isotherme (gaz parfait) : $P = P_0 e^{-z/H}$, $H = \frac{RT}{Mg} \simeq 8 \text{ km}$.
- Viscosité (écoulement parallèle $\vec{v} = v_x(y) \vec{u}_x$) : force surfacique tangentielle exercée par la couche supérieure sur la couche inférieure $\eta \frac{dv_x}{dy}$. Condition d'**adhérence** : vitesse du fluide égale à celle de la paroi.

Écoulement dans une conduite

- Vitesse débitante $U = D_v/S$. Nombre de Reynolds $Re = \frac{\mu UL}{\eta} = \frac{UL}{\nu}$, rapport du temps de **diffusion** de la quantité de mouvement L^2/ν au temps de **convection** L/U .
- Régime laminaire si $Re \lesssim 2000$ (conduite), turbulent au-delà (vers $Re \sim 3000-4000$).

- **Poiseuille** (laminaire, conduite de rayon R , longueur L) : profil parabolique $v(r) = \frac{\Delta P}{4\eta L}(R^2 - r^2)$ et

$$D_v = \frac{\pi R^4}{8\eta L} \Delta P, \quad \Delta P = R_h D_v, \quad R_h = \frac{8\eta L}{\pi R^4}.$$

- Cas général : $\Delta P = \lambda(Re, \text{rugosité}) \frac{L}{2R} \frac{1}{2} \mu U^2$, avec $\lambda = 64/Re$ en laminaire (diagramme de Moody). Le paramétrage adimensionné permet de transposer des résultats entre systèmes semblables.

Écoulement autour d'un obstacle

- Traînée : $F = \frac{1}{2} \mu C_x S U^2$, $C_x(Re)$. Sphère : $Re \lesssim 1$, traînée **linéaire** (Stokes) $F = 6\pi\eta R U$ ($C_x = 24/Re$); $10^3 \lesssim Re \lesssim 2 \cdot 10^5$, traînée **quadratique** ($C_x \simeq 0,4$); crise de traînée vers $Re \sim 3 \cdot 10^5$ (couche limite turbulente).
- À grand Re , la viscosité n'intervient que dans une **couche limite** d'épaisseur $\delta \sim L/\sqrt{Re}$ près de la paroi; à l'extérieur, modèle de l'écoulement parfait.
- Aile d'avion : traînée (parallèle à la vitesse relative de l'air) et portance (perpendiculaire), $F_z = \frac{1}{2} \mu C_z S U^2$; C_z croît avec l'incidence puis chute brutalement (**décrochage**). Finesse C_z/C_x .

Pièges classiques

Le nombre de Reynolds se calcule avec la vitesse et la taille *pertinentes* (diamètre de la conduite, de la sphère...) et la viscosité *cinématique* $\nu = \eta/\mu$ ($10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'eau, $1,5 \cdot 10^{-5}$ pour l'air). Le terme convectif $(\vec{v} \cdot \text{grad})\vec{v}$ n'est *pas* nul en écoulement stationnaire.

Chapitre 4

Bilans macroscopiques

Programme : 3.1 Système fermé pour les bilans – 3.2 Bilans d'énergie – 3.3 Bilans de quantité de mouvement et de moment cinétique

4.1 Le système fermé

✂ Méthode : bilan sur un système ouvert en régime stationnaire

- Définir une surface de contrôle fixe Σ (système ouvert), avec entrée(s) et sortie(s).
- Définir le **système fermé** Σ^* : contenu de Σ à t + masse δm_e qui va entrer entre t et $t + dt$. À $t + dt$, il est constitué du contenu de Σ + masse δm_s sortie. En régime stationnaire, $\delta m_e = \delta m_s = D_m dt$.
- Pour une grandeur extensive X de grandeur massique x : $dX^* = D_m (x_s - x_e) dt$ (le contenu de Σ ne varie pas).
- Appliquer à Σ^* la loi de la physique adaptée (premier principe, second principe, loi de la quantité de mouvement, du moment cinétique).

4.2 Bilans d'énergie

⚙ Principes pour un écoulement stationnaire

Par unité de masse de fluide traversant la machine :

$$\Delta h + \Delta e_c + \Delta(gz) = w_u + q$$

$$\Delta s = s_e + s_c, \quad s_c \geq 0$$

w_u : travail **utile** (indiqué) massique reçu des parties mobiles (le travail des forces de pression d'entrée et de sortie est inclus dans h) ; q : transfert thermique massique. Puissances : $\mathcal{P}_u = D_m w_u$, $\mathcal{P}_{th} = D_m q$.

⚙ Machines et diagramme (P, h)

- Diagramme des frigoristes : abscisse h , ordonnée $\log P$; courbe de saturation (liquide/vapeur), isothermes (horizontales dans la zone diphasée), isentropiques, isotitres. Les transformations isobares sont horizontales et q , w_u se lisent comme des différences d'abscisses.
- Composants : compresseur ($w_u > 0$, adiabatique), détenteur (isenthalpique : $\Delta h = 0$), évaporateur et condenseur (isobares, $w_u = 0$), turbine.
- Efficacités : réfrigérateur $e = \frac{q_{froid}}{w_u}$, pompe à chaleur $e = \frac{|q_{chaud}|}{w_u}$, moteur $\eta = \frac{-w_u}{q_{chaud}}$, majorées par les valeurs de Carnot $(\frac{T_f}{T_c - T_f}, \frac{T_c}{T_c - T_f}, 1 - \frac{T_f}{T_c})$.

⚙ Écoulement parfait et relation de Bernoulli

- Écoulement parfait : adiabatique, réversible, non visqueux. Bon modèle à grand Re en dehors de la couche limite.
- **Bernoulli** : écoulement parfait, stationnaire, incompressible et homogène : le long d'une ligne de courant,

$$P + \frac{1}{2}\rho v^2 + \rho g z = \text{cste.}$$

- Effet Venturi : dans un rétrécissement, la vitesse augmente et la pression diminue. Vidange (Torricelli) : $v = \sqrt{2gh}$.
- Bilan d'énergie mécanique avec machine (fluide parfait incompressible, puissance des actions intérieures nulle) : $D_v [\Delta (P + \frac{1}{2}\rho v^2 + \rho g z)] = \mathcal{P}_{pompe}$. Avec pertes de charge : il faut ajouter $D_v \Delta P_{pertes}$ à la puissance à fournir.

⚠ Pièges classiques

Bernoulli ne s'applique ni à travers une pompe ou une turbine (apport de travail), ni en présence de pertes visqueuses, ni entre deux lignes de courant quelconques (sauf écoulement irrotationnel). La pression dans un jet libre à l'air est la pression atmosphérique.

4.3 Bilans de quantité de mouvement et de moment cinétique**🔗 Lois de la mécanique pour le système fermé**

En régime stationnaire, pour Σ^* :

$$\frac{d\vec{p}^*}{dt} = D_m (\vec{v}_s - \vec{v}_e) = \sum \vec{F}_{\text{ext}}, \quad \frac{d\vec{L}_O^*}{dt} = D_m (\vec{OS} \wedge \vec{v}_s - \vec{OE} \wedge \vec{v}_e) = \sum \vec{M}_{O,\text{ext}}.$$

Inventaire des forces extérieures : poids, forces de pression sur toute la surface (dont la pression atmosphérique, souvent à retrancher), action des parois ou de la structure.

✂ Méthode : exemples incontournables

- **Jet sur une plaque** : force $D_m v = \mu S v^2$ pour un jet normal dévié à 90° .
- **Coude de conduite, lance à incendie** : force à exercer pour maintenir la conduite.
- **Fusée** : poussée $D_m u$ (u vitesse d'éjection relative) ; en changeant de référentiel, utiliser la loi de composition des vitesses.
- **Éolienne** (modèle de Betz) : puissance maximale récupérable $\frac{16}{27} \cdot \frac{1}{2} \mu S v^3$.
- **Tourniquet**, turbine Pelton : bilan de moment cinétique : couple exercé par le fluide sur la roue $D_m r (v_{\theta,e} - v_{\theta,s})$ (entrée et sortie au même rayon r).

★ Regard étoilé

Le système fermé Σ^* est la clé de tous les bilans : les lois fondamentales (principes de la thermodynamique, lois de Newton) ne s'appliquent qu'à des systèmes fermés. Le même raisonnement sert pour l'énergie, l'entropie, la quantité de mouvement et le moment cinétique, et aussi pour les bilans de matière en génie des procédés (réacteurs ouverts, chapitre 7).

Chapitre 5

Électromagnétisme

Programme : 4.1 Symétries – 4.2 Champ électrique stationnaire – 4.3 Condensateur – 4.4 Champ magnétique stationnaire – 4.5 ARQS – 4.6 Milieux ferromagnétiques

⚡ Équations de Maxwell (postulats)

$$\operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (\text{Maxwell-Gauss}) \quad \operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{Maxwell-Faraday})$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (\text{Maxwell-Thomson}) \quad \operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{Maxwell-Ampère})$$

Force de Lorentz $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$; $\varepsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$. En régime stationnaire, les équations se découplent (électrostatique : $\operatorname{rot} \vec{E} = \vec{0}$; magnétostatique : $\operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$).

5.1 Symétries

⚡ Principe de Curie et règles de symétrie

Les effets ont au moins les symétries des causes.

- $\vec{E}$ est un vrai vecteur (polaire) : en un point d'un plan de **symétrie** des charges, $\vec{E}$ est **dans** ce plan ; en un point d'un plan d'**antisymétrie**, $\vec{E}$ lui est **orthogonal**.
- $\vec{B}$ est un pseudo-vecteur (axial) : en un point d'un plan de **symétrie** des courants, $\vec{B}$ est **orthogonal** à ce plan ; en un point d'un plan d'**antisymétrie**, $\vec{B}$ est **dans** ce plan.
- Invariances (translation, rotation) $\Rightarrow$ réduction du nombre de variables dont dépendent les composantes.

✂ Méthode : calculer un champ par un théorème intégral

(1) Symétries $\Rightarrow$ direction du champ ; (2) invariances $\Rightarrow$ variables ; (3) choix d'une surface de Gauss fermée (ou d'un contour d'Ampère) sur laquelle le champ est uniforme et colinéaire (ou orthogonal) à $d\vec{S}$ ($d\vec{\ell}$) ; (4) application du théorème, en distinguant intérieur et extérieur des sources.

5.2 Champ électrique en régime stationnaire

⚡ Potentiel, Gauss, Poisson

- $\operatorname{rot} \vec{E} = \vec{0} \Rightarrow \vec{E} = -\overrightarrow{\operatorname{grad}} V$; $V_A - V_B = \int_A^B \vec{E} \cdot d\vec{\ell}$.
- Topographie : lignes de champ orthogonales aux équipotentielles, orientées vers les potentiels décroissants ; hors des sources, le champ est d'autant plus intense que les équipotentielles sont resserrées et que les tubes de champ sont étroits ($E \simeq \Delta V / \Delta n$).
- Théorème de Gauss : $\oint \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{Q_{\text{int}}}{\varepsilon_0}$; équation de Poisson : $\Delta V + \frac{\rho}{\varepsilon_0} = 0$.
- Énergie potentielle : $E_p = qV$; théorème de l'énergie cinétique : $\Delta E_c = -q\Delta V$.
- Relation de passage : $\vec{E}_2 - \vec{E}_1 = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \vec{n}_{1 \rightarrow 2}$ (discontinuité de la composante normale).

distribution	champ	potentiel
charge ponctuelle q	$\frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \vec{u}_r$	$\frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r}$
boule uniformément chargée (Q, R)	$\frac{Qr}{4\pi\varepsilon_0 R^3} (r < R)$; $\frac{Q}{4\pi\varepsilon_0 r^2} (r > R)$	–
fil infini (λ)	$\frac{\lambda}{2\pi\varepsilon_0 r} \vec{u}_r$	$-\frac{\lambda}{2\pi\varepsilon_0} \ln \frac{r}{r_0}$
plan infini (σ)	$\frac{\sigma}{2\varepsilon_0} \vec{n}$ (de chaque côté)	affine en $ z $

⚡ Analogie électrostatique – gravitation

$q \leftrightarrow m, \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \leftrightarrow -G, \vec{E} \leftrightarrow \vec{g} : \oint \vec{g} \cdot d\vec{S} = -4\pi G M_{\text{int}}$. Une boule à symétrie sphérique crée à l'extérieur le même champ qu'une masse ponctuelle.

5.3 Condensateur

⚡ Condensateur plan

Influence électrostatique : des charges apparaissent sur les armatures en regard. Armatures de surface S distantes de e (effets de bord négligés) : $E = \frac{\sigma}{\epsilon_0}$ entre les armatures, nul à l'extérieur ; $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{e}$ (isolant de permittivité relative ϵ_r). Énergie $\frac{1}{2}CU^2 \Rightarrow$ densité volumique d'énergie électrique

$$u_e = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2 \quad (\text{généralité admise}).$$

5.4 Champ magnétique en régime stationnaire

⚡ Flux conservatif, théorème d'Ampère, Laplace

- $\text{div } \vec{B} = 0$: le flux de $\vec{B}$ est conservé dans un tube de champ ; les lignes de champ ne divergent pas d'un point, elles se resserrent là où B est intense.
- Théorème d'Ampère : $\oint \vec{B} \cdot d\vec{\ell} = \mu_0 I_{\text{enlacé}}$.
- Forces de Laplace : $d\vec{F} = I d\vec{\ell} \wedge \vec{B}$ (fil), densité volumique $\vec{f} = \vec{j} \wedge \vec{B}$.

fil épais (rayon a , I uniforme)	solénoïde infini (n spires/m)	tore (N spires)
$\frac{\mu_0 I r}{2\pi a^2}$ ($r < a$), $\frac{\mu_0 I}{2\pi r}$ ($r > a$), orthoradial	$\mu_0 n I$ à l'intérieur, 0 à l'extérieur	$\frac{\mu_0 N I}{2\pi r}$ dans le tore

5.5 Électromagnétisme dans l'ARQS

⚡ Courant de déplacement et ARQS magnétique

- La divergence de Maxwell-Ampère donne $\text{div } \vec{j} + \epsilon_0 \frac{\partial(\text{div } \vec{E})}{\partial t} = 0$, soit la conservation de la charge : le terme $\epsilon_0 \partial \vec{E} / \partial t$ (courant de déplacement) est indispensable à la cohérence des équations.
- **ARQS magnétique** : on néglige le courant de déplacement devant $\vec{j}$. Alors $\vec{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$, $\text{div } \vec{j} = 0$ (loi des nœuds valable), et les expressions des champs magnétiques stationnaires restent valables à chaque instant. Condition : dimension $L \ll \lambda = c/f$ (temps de propagation négligeable).
- Induction : $\oint \vec{E} \cdot d\vec{\ell} = -\frac{d\Phi}{dt}$ (loi de Faraday), $e = -\frac{d\Phi}{dt}$.

⚡ Courants de Foucault

Cylindre conducteur (rayon a , hauteur h) dans $\vec{B} = B_0 \cos(\omega t) \vec{u}_z$, champ propre négligé : $E_\theta = -\frac{r}{2} \frac{dB}{dt}$ (lignes de courant circulaires), puissance moyenne dissipée

$$\langle P \rangle = \frac{\pi \sigma \omega^2 B_0^2 h a^4}{16} \propto \sigma \omega^2 B_0^2 a^4.$$

Feuilletage : découper le noyau en tôles isolées d'épaisseur $e \ll a$ réduit la puissance volumique d'un facteur $\sim (e/a)^2$. Applications utiles : plaques à induction, freinage, chauffage.

⚡ Énergie magnétique

- $\mathcal{E}_m = \frac{1}{2}Li^2$ (une bobine); $\mathcal{E}_m = \frac{1}{2}L_1i_1^2 + \frac{1}{2}L_2i_2^2 + Mi_1i_2$ (deux bobines couplées).
- Bobine longue $\Rightarrow$ densité volumique $u_m = \frac{B^2}{2\mu_0}$ (généralité admise).
- $\mathcal{E}_m \geq 0$ pour tous $i_1, i_2 \Rightarrow M^2 \leq L_1L_2$; couplage parfait si $M^2 = L_1L_2$ (tout le flux de l'une traverse l'autre).

5.6 Milieux ferromagnétiques

⚡ Dipôle magnétique

- Moment magnétique d'une boucle : $\vec{m} = I\vec{S}$. Champ à grande distance (expression fournie) analogue à celui d'un dipôle électrique; un aimant se comporte de loin comme un dipôle.
- Dans un champ extérieur (expressions fournies) : $E_p = -\vec{m} \cdot \vec{B}$, couple $\vec{\Gamma} = \vec{m} \wedge \vec{B}$, résultante $\vec{F} = \text{grad}(\vec{m} \cdot \vec{B})$: le dipôle tend à s'aligner sur $\vec{B}$ et est attiré vers les zones de champ intense.
- Magnéton de Bohr (électron sur orbite circulaire, $L = \hbar$) : $\vec{m} = -\frac{e}{2m_e}\vec{L}$, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$.

⚡ Aimantation, excitation, perméabilité

- Aimantation $\vec{M}$ = moment magnétique volumique ($\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$); courants d'aimantation équivalents $\vec{j}_a = \text{rot} \vec{M}$ (admis).
- Excitation magnétique $\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M}$; Maxwell-Ampère (ARQS) : $\text{rot} \vec{H} = \vec{j}_{\text{libre}}$, soit $\oint \vec{H} \cdot d\vec{\ell} = I_{\text{libre enlacé}}$.
Les sources de $\vec{H}$ sont les courants libres; celles de $\vec{B}$ sont les courants libres *et* l'aimantation.
- Ferromagnétique : cycle d'hystérésis $M(H)$ et $B(H)$ (aimantation à saturation, rémanence B_r , champ coercitif H_c). **Dur** : cycle large (aimants permanents : acier, ferrite, NdFeB). **Doux** : cycle étroit (noyaux : fer doux, fer-silicium, ferrites douces), modélisé par $\vec{B} = \mu_0\mu_r\vec{H}$ avec $\mu_r \sim 10^3$ à 10^5 .

✂ Méthode : circuit magnétique avec entrefer

Circuit de fer doux (longueur moyenne ℓ , section S , $\mu_r \gg 1$), entrefer e , N spires parcourues par i . Flux conservé (B identique dans le fer et l'entrefer, lignes de champ orthogonales à l'interface), théorème d'Ampère pour $\vec{H}$:

$$\frac{B}{\mu_0\mu_r}\ell + \frac{B}{\mu_0}e = Ni \Rightarrow B = \frac{\mu_0 Ni}{e + \ell/\mu_r}, \quad L = \frac{N\Phi}{i} = \frac{\mu_0 N^2 S}{e + \ell/\mu_r}.$$

Même un entrefer petit ($e \gg \ell/\mu_r$) impose le champ; l'énergie $\frac{1}{2}Li^2 = \iiint \frac{B^2}{2\mu_0\mu_r} d\tau$ est essentiellement stockée dans l'entrefer.

⚡ Pertes d'une bobine à noyau

Puissance moyenne absorbée par hystérésis = (aire du cycle $B(H)$) $\times$ volume $\times$ fréquence. Pertes totales : pertes fer (hystérésis + courants de Foucault, réduites par matériaux doux et feuilletage) et pertes cuivre (effet Joule dans le bobinage).

⚠ Pièges classiques

Ne pas confondre $\vec{B}$ et $\vec{H}$: le théorème d'Ampère dans la matière porte sur $\vec{H}$ et les courants *libres*, la conservation du flux porte sur $\vec{B}$. Dans une bobine sans fer, L ne dépend que de la géométrie; avec un fer non linéaire, L dépend de i . Les règles de symétrie de $\vec{B}$ s'appliquent aux plans de symétrie des *courants*, non des fils.

 Ordres de grandeur

Champ terrestre $5 \cdot 10^{-5} \text{ T}$; aimant NdFeB $\sim 1 \text{ T}$; IRM 1–3 T; saturation du fer $\simeq 1,5\text{--}2 \text{ T}$; champ disruptif de l'air $3 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$.

Chapitre 6

Conversion de puissance

Programme : 5.1 Puissance en régime sinusoïdal – 5.2 Transformateur – 5.3 Conversion électro-magnéto-mécanique – 5.4 Conversion électronique statique

6.1 Puissance en régime sinusoïdal

Puissance moyenne

$u = U\sqrt{2}\cos(\omega t)$, $i = I\sqrt{2}\cos(\omega t - \varphi)$ (U , I valeurs efficaces) :

$$P = \langle ui \rangle = UI \cos \varphi = \operatorname{Re}(\underline{Z}) I^2 = \operatorname{Re}(\underline{Y}) U^2.$$

$\cos \varphi$: **facteur de puissance** (angle entre $\underline{U}$ et $\underline{I}$ sur le diagramme de Fresnel). Un dipôle purement réactif (L, C) n'absorbe aucune puissance en moyenne. À puissance utile donnée, un mauvais facteur de puissance augmente I , donc les pertes en ligne : d'où l'intérêt de le relever (condensateurs en parallèle sur une installation inductive).

6.2 Transformateur

Transformateur idéal

Hypothèses : pas de pertes (ni cuivre, ni fer), pas de fuites de flux, perméabilité du noyau infinie. Avec des courants entrant par les bornes homologues (repérées par un point) :

$$\frac{u_2}{u_1} = \frac{N_2}{N_1} = m, \quad N_1 i_1 + N_2 i_2 = 0 \Rightarrow \frac{i_2}{i_1} = -\frac{1}{m}.$$

Transfert instantané et intégral de puissance ($u_1 i_1 + u_2 i_2 = 0$) : aucune perte, aucun stockage d'énergie électro-magnétique. Une impédance $\underline{Z}$ au secondaire est vue au primaire comme $\underline{Z}/m^2$ (adaptation d'impédance).

Applications et pertes

- Isolement galvanique (sécurité, pas de liaison électrique entre primaire et secondaire).
- Transport à haute tension : à puissance P transportée, $I = P/(U \cos \varphi)$ et les pertes en ligne $RI^2 \propto 1/U^2$. Réseau : 400 kV en transport, 230 V chez l'utilisateur.
- Pertes réelles : cuivre (Joule), fer (hystérésis et Foucault, réduites par tôles feuilletées de fer-silicium). Rendement $> 95\%$ pour les gros transformateurs.

6.3 Conversion électro-magnéto-mécanique

Force et couple électromagnétiques

Pour un système de position x (ou θ) dont l'énergie magnétique est $\mathcal{E}_m(x, i)$:

$$F = \left(\frac{\partial \mathcal{E}_m}{\partial x} \right)_i, \quad \Gamma = \left(\frac{\partial \mathcal{E}_m}{\partial \theta} \right)_i \quad (\text{expressions fournies}).$$

Contacteur (relais) : $\mathcal{E}_m = \frac{1}{2} L(x) i^2$, la partie mobile est attirée dans le sens qui **diminue l'entrefer** (augmente L), quel que soit le signe de i .

Machine synchrone (diphasée, bipolaire, pôles lisses)

- Structure : **stator** = induit (deux phases à 90°) ; **rotor** = inducteur (bobine alimentée en continu ou aimant). Fer de perméabilité infinie, entrefer constant e : le champ est radial dans l'entrefer.
- Une spire dans deux encoches opposées crée un champ en créneau $\pm \mu_0 N i / (2e)$; plusieurs spires décalées

donnent une répartition quasi sinusoïdale $B = K i \cos(\theta)$.

- Deux phases décalées de 90° alimentées en quadrature ($i_1 = I \cos \omega t$, $i_2 = I \sin \omega t$) : **champ glissant statorique** $B_s = K I \cos(\theta - \omega t)$, qui tourne à ω (théorème de Ferraris). Le rotor tournant à Ω crée un champ glissant rotorique $B_r = K' I_r \cos(\theta - \Omega t - \theta_0)$.
- Énergie dans l'entrefer $\mathcal{E} = \iiint \frac{(B_s + B_r)^2}{2\mu_0} d\tau$; seul le terme croisé dépend de la position du rotor : $\Gamma \propto I I_r \sin \alpha$, α décalage angulaire entre les champs.
- **Synchronisme** : moment moyen non nul seulement si $\Omega = \omega$. Fonctionnement stable pour un décalage $|\alpha| < \pi/2$ (le couple augmente si la charge fait retarder le rotor) ; décrochage au-delà de $\Gamma_{\max}$.
- Démarrage impossible directement sur le réseau (couple moyen nul à $\Omega = 0$) et vitesse imposée par la fréquence $\Rightarrow$ alimentation par onduleur à fréquence variable (autopilotage).
- Modèle électrique d'une phase : $v = Ri + L \frac{di}{dt} + e$ (fcm e due au champ rotorique), diagramme de Fresnel associé. Bilan (pertes cuivre seules) : puissance absorbée par les fcm = puissance mécanique fournie.
- Réversibilité : entraîné mécaniquement, il fonctionne en **alternateur** (centrales électriques). Applications moteur : TGV, véhicules électriques, ventilateurs, disques durs.

Machine à courant continu

- Structure : stator inducteur (champ fixe), rotor induit alimenté via le **collecteur**, qui commute les courants pour que le champ rotorique reste orthogonal au champ statorique quelle que soit la position du rotor : synchronisme automatique et couple maximal.
- Lois : $\Gamma = \Phi i$ et $e = \Phi \Omega$ (la seconde découle de la conservation de l'énergie : $ei = \Gamma \Omega$).
- Équations (moteur, convention récepteur) : $u = Ri + L \frac{di}{dt} + e$, $J \frac{d\Omega}{dt} = \Phi i - \Gamma_r$. Caractéristique à u constante : $\Omega = \frac{u}{\Phi} - \frac{R}{\Phi^2} \Gamma$ (droite décroissante).
- Démarrage avec charge $-f\Omega$ (L négligée) : premier ordre de temps caractéristique $\tau = \frac{JR}{\Phi^2 + Rf}$; fort courant de démarrage u/R (d'où rhéostat ou hacheur).
- Pertes : cuivre, fer, mécaniques (frottements). Réversibilité : génératrice (choisir alors la convention générateur). Applications : petits moteurs, automobile (essuie-glace, démarreur), jouets.

Pièges classiques

Distinguer **fem** (convention générateur, génératrice) et **fcm** (convention récepteur, moteur). Le couple électromagnétique d'une MCC est Φi , pas Φi moins les pertes : les pertes mécaniques interviennent dans l'équation mécanique.

6.4 Conversion électronique statique

Sources, interrupteurs, règles

- Architecture : source $\rightarrow$ convertisseur (interrupteurs électroniques commandés) $\rightarrow$ récepteur. Exemples de besoins : alimenter un moteur continu à vitesse variable (hacheur), un moteur alternatif à fréquence variable (onduleur), charger une batterie depuis le réseau (redresseur).
- Diode : commutation spontanée ($i \geq 0$, $u \leq 0$, caractéristique idéale à deux segments). Transistor : commutation commandée (unidirectionnel en courant).
- Source de tension : tension non discontinue (condensateur de lissage) ; source de courant : intensité non discontinue (bobine de lissage). Réversibilité en tension, en courant, en puissance (ex. : batterie réversible en courant ; MCC réversible en tension et en courant).
- **Règles d'interconnexion** : ne jamais court-circuiter une source de tension, ne jamais ouvrir une source de courant ; on ne relie directement qu'une source de tension à une source de courant.

Hacheur série et onduleur

- Cellule de commutation : deux interrupteurs complémentaires entre une source de tension E et une source de courant (moteur + bobine). Hacheur série (dévolteur) : transistor fermé sur $[0, \alpha T]$, diode de roue libre ensuite.
- Outils : valeur moyenne d'une dérivée nulle en régime périodique ($\langle L di/dt \rangle = 0$), moyennes de fonctions affines par morceaux, bilan de puissance moyenne.
- $\langle u_{\text{charge}} \rangle = \alpha E$; ondulation de courant (hachage haute fréquence, courant affine par morceaux) : $\Delta i = \frac{\alpha(1-\alpha)E}{Lf}$, maximale pour $\alpha = 1/2$.
- Onduleur en pont (quatre interrupteurs) : tension $\pm E$ aux bornes de la charge ; séquences interdites (court-circuit de la source). Par **MLI** (modulation de largeur d'impulsion), avec une charge (R, L) qui filtre, on obtient un courant quasi sinusoïdal.

Chapitre 7

Physique des ondes

Programme : 6.1 Propagation non dispersive (d'Alembert) – 6.2 Absorption et dispersion – 6.3 Interfaces entre deux milieux

7.1 Équation de d'Alembert à une dimension

🔧 Équation, solutions, modes propres

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

- Corde infiniment souple (tension T_0 , masse linéique μ , petits mouvements) : $c = \sqrt{T_0/\mu}$.
- Solutions : ondes progressives $f(x - ct) + g(x + ct)$; ondes progressives harmoniques (OPH) $A \cos(\omega t - kx)$ avec $k = \omega/c$ (relation de dispersion, milieu non dispersif, $v_\varphi = c$) ; ondes stationnaires $A \cos(\omega t + \varphi) \cos(kx + \psi)$ (nœuds et ventres séparés de $\lambda/4$). Une OS est la somme de deux OPH de sens opposés, et inversement.
- Corde fixée en $x = 0$ et $x = L$: **modes propres** $k_n = n\pi/L$, $f_n = n \frac{c}{2L}$; toute vibration libre est une superposition de modes propres (coefficients fixés par les conditions initiales).
- Régime forcé (corde de Melde) : résonance quand la fréquence d'excitation est proche d'une fréquence propre.

🔧 Câble coaxial

Modèle à constantes réparties sans pertes (inductance linéique Λ , capacité linéique Γ) : $\frac{\partial i}{\partial x} = -\Gamma \frac{\partial u}{\partial t}$ et $\frac{\partial u}{\partial x} = -\Lambda \frac{\partial i}{\partial t}$ $\Rightarrow$ d'Alembert avec $c = \frac{1}{\sqrt{\Lambda\Gamma}}$. Pour une onde progressive dans le sens $+x$, $u = Z_c i$ avec $Z_c = \sqrt{\Lambda/\Gamma}$ (impédance caractéristique, 50 ou 75 Ω). Réflexion sur une impédance terminale Z : $r = \frac{Z - Z_c}{Z + Z_c}$ (court-circuit -1 , circuit ouvert $+1$, adaptation $Z = Z_c$: pas de réflexion).

7.2 Ondes sonores dans les fluides

🔧 Approximation acoustique et équation de propagation

- Perturbation d'un fluide au repos : $P = P_0 + p$, $\mu = \mu_0 + \mu_1$, $\vec{v}$ petits ($|p| \ll P_0$, $|\mu_1| \ll \mu_0$, $v \ll c$), évolution isentropique (pas le temps de diffuser la chaleur), pesanteur et viscosité négligées.
- Équations linéarisées : $\mu_0 \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\text{grad } p$ (Euler linéarisée) ; $\frac{\partial \mu_1}{\partial t} + \mu_0 \text{div } \vec{v} = 0$; $\mu_1 = \mu_0 \chi_S p$.
- D'où $\Delta p - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0$ avec $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \chi_S}}$; gaz parfait : $c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$.
- OPPH : onde **longitudinale**, $p = Z v$ avec l'impédance acoustique $Z = \mu_0 c$ (rapport surpression/vitesse ; rapport surpression/débit volumique pour une onde guidée Z/S).
- Énergie : $e = \frac{1}{2} \mu_0 v^2 + \frac{1}{2} \chi_S p^2$, vecteur densité de courant $\vec{\Pi} = p \vec{v}$ (admis) ; intensité $I = \langle \Pi \rangle$, niveau $L = 10 \log(I/I_0)$, $I_0 = 10^{-12} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.
- Onde sphérique divergente (fournie) : $p \propto \frac{1}{r} \cos(\omega t - kr)$; $I \propto 1/r^2$ (conservation de la puissance), localement plane loin de la source. Le modèle de l'onde plane suppose une source grande devant λ (sinon diffraction).

📏 Ordres de grandeur

c : air $340 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, eau $1500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, acier $5000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Z : air $400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, eau $1,5 \cdot 10^6$. Audible 20 Hz–20 kHz (infrasons, ultrasons au-delà) ; seuil 0 dB, conversation 60 dB, douleur 120 dB ; à 60 dB, $p \sim 20 \text{ mPa}$, déplacement $\sim 10^{-8} \text{ m}$.

7.3 Ondes électromagnétiques

⚡ Énergie électromagnétique

Densité $u_{em} = \frac{\varepsilon_0 E^2}{2} + \frac{B^2}{2\mu_0}$, vecteur de Poynting $\vec{\Pi} = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0}$, bilan local

$$\frac{\partial u_{em}}{\partial t} + \text{div } \vec{\Pi} = -\vec{j} \cdot \vec{E}.$$

Puissance rayonnée à travers S : $\iint \vec{\Pi} \cdot d\vec{S}$.

⚡ Ondes dans le vide

- Sans charges ni courants : $\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0}$ (idem pour $\vec{B}$), via $\vec{\text{rot}} \vec{\text{rot}} = \vec{\text{grad}} \text{div} - \Delta$.
- OPPH $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$: transverse ($\vec{k} \cdot \vec{E} = 0$), $\vec{B} = \frac{\vec{k} \wedge \vec{E}}{\omega}$, $\|\vec{B}\| = E/c$; $(\vec{k}, \vec{E}, \vec{B})$ trièdre direct.
 $\langle \vec{\Pi} \rangle = \frac{\varepsilon_0 c E_0^2}{2} \vec{u}_k$, dirigé selon la propagation. Flux de photons $\langle \Pi \rangle / (h\nu)$.
- Polarisation rectiligne : $\vec{E}$ garde une direction fixe. Loi de Malus : $I = I_0 \cos^2 \theta$.
- Opérateurs en notation complexe : $\text{div} \rightarrow -j\vec{k} \cdot$, $\vec{\text{rot}} \rightarrow -j\vec{k} \wedge$, $\partial_t \rightarrow j\omega$ (pour $e^{j(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$).

📏 Ordres de grandeur

Domaines : radio ($\lambda > 1$ m), micro-ondes (cm, Wi-Fi, four), infrarouge, visible (400–800 nm), UV, X, γ . Laser He-Ne 1 mW sur 1 mm^2 : $10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; flux solaire $1,4 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ hors atmosphère, $\sim 1 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ au sol.

7.4 Absorption et dispersion

⚡ Relation de dispersion complexe

Pour une équation linéaire à coefficients constants, on cherche $e^{j(\omega t - \underline{k}x)}$, $\underline{k} = k' - jk''$:

- k' fixe la vitesse de phase $v_\varphi = \omega/k'$; k'' une variation spatiale de l'amplitude $e^{-k''x}$ (absorption si $k'' > 0$ dans le sens de propagation).
- Dispersion : v_φ dépend de ω . Un signal réel (de durée finie) est un **paquet d'ondes**; son enveloppe se propage à la **vitesse de groupe** $v_g = d\omega/dk$, qui transporte l'énergie. Le paquet s'étale.
- Durée et spectre : $\Delta t \Delta f \sim 1$ (de même $\Delta x \Delta k \sim 1$).

⚡ Conducteur ohmique : effet de peau

ARQS dans le conducteur ($\sigma \gg \varepsilon_0 \omega$) : $\Delta \vec{E} = \mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$, équation de **diffusion** (analogie formelle avec la conduction thermique). $\underline{k} = \frac{1-j}{\delta}$, onde amortie sur l'épaisseur de peau

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \sigma \omega}} \quad (\text{cuivre : } 9 \text{ mm à } 50 \text{ Hz, } 70 \text{ } \mu\text{m à } 1 \text{ MHz}).$$

L'atténuation traduit la dissipation par effet Joule. **Conducteur parfait** ($\sigma \rightarrow \infty$, $\delta \rightarrow 0$) : $\vec{E} = \vec{B} = \vec{0}$ à l'intérieur (en régime variable).

⚡ Plasma dilué (ondes transverses)

Électrons libres (n , m , $-e$) sans collision, ions immobiles : $\underline{\sigma} = -j \frac{ne^2}{m\omega}$ (imaginaire pur : pas de puissance

moyenne échangée). Relation de dispersion

$$k^2 = \frac{\omega^2 - \omega_p^2}{c^2}, \quad \omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}}.$$

- $\omega > \omega_p$: propagation, $v_\varphi = \frac{c}{\sqrt{1 - \omega_p^2/\omega^2}} > c$, $v_g = c\sqrt{1 - \omega_p^2/\omega^2} < c$, $v_\varphi v_g = c^2$: milieu dispersif.
- $\omega < \omega_p$: k imaginaire pur, onde **évanescence** (pas de propagation, pas de transport moyen d'énergie) : le plasma est un filtre passe-haut. Ionosphère : $f_p \sim 1$ à 10 MHz (réflexion des ondes courtes, transparence pour FM, satellites).
- Limites du modèle : collisions, mouvement des ions, champ magnétique terrestre.

7.5 Interfaces

Ondes sonores : incidence normale

Continuité de la surpression et de la vitesse normale à l'interface. De Z_1 vers Z_2 :

$$r_p = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_1 + Z_2}, \quad t_p = \frac{2Z_2}{Z_1 + Z_2}, \quad r_v = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2}, \quad R = r_p^2, \quad T = \frac{4Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2}, \quad R + T = 1.$$

Transmission maximale si $Z_1 = Z_2$ (**adaptation d'impédance**). Air $\rightarrow$ eau : $T \simeq 10^{-3}$ (gel en échographie).

Ondes EM : réflexion sur un conducteur parfait

- Relations de passage (fournies) : $\vec{E}_2 - \vec{E}_1 = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \vec{n}_{12}$, $\vec{B}_2 - \vec{B}_1 = \mu_0 \vec{j}_s \wedge \vec{n}_{12}$; composante tangentielle de $\vec{E}$ et normale de $\vec{B}$ continues. Le courant surfacique modélise des charges en mouvement dans une épaisseur $\ll$ échelle de description (ici $\delta \rightarrow 0$).
- Incidence normale : $\vec{E}_t$ nul sur le conducteur impose une onde réfléchie $\vec{E}_r = -\vec{E}_i$ ($R = 1$) : superposition = **onde stationnaire** (nœud de $\vec{E}$ sur le métal). Courant surfacique $\vec{j}_s = \frac{2E_0}{\mu_0 c} \cos(\omega t) \vec{u}$ (direction de $\vec{E}_i$).
- Pression de radiation (via la force de Laplace sur $\vec{j}_s$) : $P_{\text{rad}} = \frac{2 \langle \Pi_i \rangle}{c}$ (réflexion totale) ; $\langle \Pi_i \rangle / c$ pour une absorption totale.

★ Regard étoilé

Toutes les ondes du programme se traitent avec la même méthode : équations locales $\rightarrow$ équation d'onde $\rightarrow$ recherche de solutions en $e^{j(\omega t - kx)}$ $\rightarrow$ relation de dispersion $\rightarrow$ interprétation de k' et k'' $\rightarrow$ conditions aux limites (modes propres, coefficients de réflexion). L'impédance (caractéristique, acoustique) est le concept unificateur des interfaces : pas de réflexion quand les impédances sont égales.

Chapitre 8

Thermochimie et procédés industriels

Programme : 7.1 Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques – 7.2 Deuxième principe – 7.3 Procédés industriels continus

8.1 Premier principe : effets thermiques

 Enthalpie standard de réaction

- $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$ (loi de Hess) ; $\Delta_f H^\circ = 0$ pour un corps simple dans son état standard de référence. $\Delta_r H^\circ$ est supposée indépendante de T .
- $\Delta_r H^\circ < 0$: réaction **exothermique** ; > 0 : endothermique.
- Réacteur monobare isotherme : $Q = \Delta H = \xi \Delta_r H^\circ$ (transfert thermique reçu).
- Réacteur monobare adiabatique : $\Delta H = 0$. Chemin fictif : réaction à T_i puis échauffement du système final :

$$\xi_f \Delta_r H^\circ + \left(\sum_{\text{système final}} n_j C_{p,j}^\circ \right) (T_f - T_i) = 0.$$

8.2 Deuxième principe : évolution et équilibre

 Enthalpie libre et potentiel chimique

- $G = H - TS$. Pour une transformation monotherme et monobare (T_0, P_0 , à l'équilibre thermique et mécanique initial et final) : $\Delta G = -T_0 S_c \leq 0$: G est le **potentiel thermodynamique** des transformations isothermes isobares spontanées.
- Identités : $dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$, $dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i$, $dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$, avec $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$ (intensif).
- Corps pur : $\mu = G_m$. Équilibre sous deux phases : $\mu_\alpha(T, P) = \mu_\beta(T, P)$, d'où une courbe d'équilibre $P(T)$. Hors équilibre, l'espèce passe de la phase de plus haut potentiel chimique vers celle de plus bas.
- Expression admise : $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$ ($a = 1$ corps pur condensé, $a = c/c^\circ$ soluté dilué, $a = P_i/P^\circ$ gaz parfait) ; $G = \sum n_i \mu_i$.

 Enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r, \quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln K^\circ.$$

- Évolution à T, P fixées : $\Delta_r G d\xi \leq 0$ (car $T \delta S_c = -\Delta_r G d\xi$) ; $\Delta_r G < 0 \Rightarrow$ sens direct. Équilibre : $\Delta_r G = 0$, soit $Q_r = K^\circ$.
- Signe de $\Delta_r S^\circ$: principalement fixé par la variation de la quantité de gaz $\Delta \nu_{\text{gaz}}$ (augmentation du désordre si $\Delta \nu_{\text{gaz}} > 0$).
- **Van 't Hoff** : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$: K° croît avec T pour une réaction endothermique.
- État final : équilibre ($Q_r = K^\circ$ atteint) ou transformation totale (un réactif épuisé avant).

 Méthode : optimiser un procédé

- **Modifier K°** : par la température (Van 't Hoff). Exothermique : basse T favorable thermodynamiquement, mais cinétique lente $\Rightarrow$ compromis (synthèse de l'ammoniac : 450 °C et catalyseur).
- **Modifier Q_r** : écrire Q_r en fonction des quantités de matière et de P : $Q_r = \prod n_i^{\nu_i} \left(\frac{P}{n_{\text{gaz}} P^\circ} \right)^{\Delta \nu_{\text{gaz}}}$. Augmenter P favorise le sens qui diminue la quantité de gaz ; ajouter un gaz inerte à P constante revient à diluer (comme diminuer P) ; excès d'un réactif, élimination d'un produit.

- Raisonner sur le signe de $\Delta_r G = RT \ln(Q_r/K^\circ)$ juste après la perturbation.
- Paramètres intensifs indépendants : nombre de paramètres qu'on peut fixer librement à l'équilibre (corps pur diphasé : un seul, T ou P).

⚠ Pièges classiques

$\Delta_r G$ (dépend de l'état du système) $\neq \Delta_r G^\circ$ (ne dépend que de T). L'ajout d'un constituant n'a pas toujours l'effet « intuitif » : il faut calculer Q_r . Un K° grand ne dit rien sur la *vitesse* de la réaction.

8.3 Procédés industriels continus

🔧 Réacteurs ouverts en régime stationnaire

Débit volumique D_v identique en entrée et en sortie, volume V , temps de passage $\tau = V/D_v$, taux de conversion $X = 1 - \frac{F_A}{F_{A0}}$ (F débits molaires).

- Bilan de matière sur une espèce : entrée = sortie + disparition par réaction (en régime stationnaire).
- **RPAC** (parfaitement agité, composition uniforme = composition de sortie) : $c_{A0}D_v = c_A D_v + rV$; ordre 1 : $X = \frac{k\tau}{1 + k\tau}$.
- **Réacteur piston** (pas de mélange axial, bilan sur une tranche dV) : $D_v dc_A = -r dV$; ordre 1 : $X = 1 - e^{-k\tau}$. À même τ et pour un ordre positif, le piston convertit davantage que le RPAC (la concentration y reste plus élevée en moyenne).
- **Bilan d'énergie** sur un RPAC : $D_m c_p (T_s - T_e) = (-\Delta_r H^\circ) F_{A0} X + \Phi_{\text{reçu}}$. Adiabatique : $X = \frac{T - T_0}{\Delta T_{\text{ad}}}$, $\Delta T_{\text{ad}} = \frac{(-\Delta_r H^\circ) c_{A0}}{\rho c_p}$.
- **Points de fonctionnement** : intersections de la sigmoïde (bilan de matière, $k(T)$ d'Arrhenius) et de la droite (bilan d'énergie) : un ou trois points ; le point intermédiaire est instable (la puissance produite y croît plus vite avec T que la puissance évacuée). Phénomènes d'allumage, d'extinction et d'hystérésis.

★ Regard étoilé

Le génie des procédés réinvestit tout le programme : bilans macroscopiques (système fermé), cinétique (Arrhenius), thermochimie ($\Delta_r H^\circ$), stabilité (comme en électronique) et méthodes numériques (dichotomie, intégration des équations d'évolution). Une question de stabilité se traite toujours de la même façon : perturber l'équilibre et regarder si la perturbation s'amplifie ou s'amortit.

Chapitre 9

Électrochimie

Programme : 8.1 Thermodynamique de l'oxydoréduction – 8.2 Courbes courant-potentiel – 8.3 Piles, accumulateurs, électrolyseurs – 8.4 Corrosion

9.1 Thermodynamique de l'oxydoréduction

 Enthalpie libre et potentiels

Pour la réaction $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightarrow \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$ échangeant n électrons :

$$\Delta_r G = -nF(E_1 - E_2), \quad \Delta_r G^\circ = -nF(E_1^\circ - E_2^\circ), \quad F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La réaction est spontanée si $E_1 > E_2$. $K^\circ = 10^{n(E_1^\circ - E_2^\circ)/0,06}$ à 298 K.

- Demi-équation $\text{Ox} + ne^- \rightarrow \text{Red}$: $\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$ (en associant à e^- un potentiel chimique de référence nul, côté électrode standard à hydrogène).
- Calcul d'un potentiel standard inconnu : combiner les demi-équations et **additionner les $\Delta_r G^\circ$** , jamais les E° : $n_3 E_3^\circ = n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ$. On peut aussi l'obtenir à partir de données thermodynamiques ($\Delta_f G^\circ$).

9.2 Cinétique : courbes courant-potentiel

 Courbes $i(E)$

- Montage à **trois électrodes** : électrode de travail (étudiée), contre-électrode (fait passer le courant), électrode de référence (mesure de E , sans courant).
- $i = nFv$ (vitesse de la réaction électrochimique) ; convention : $i > 0$ pour une **oxydation** (anode), $i < 0$ pour une réduction (cathode).
- **Surpotentiel** $\eta = E - E_{\text{eq}}$. Système **rapide** : le courant devient notable dès que E s'écarte de E_{eq} ; système **lent** : il faut un surpotentiel seuil (de quelques centaines de mV), qui dépend de la nature de l'électrode (H_2 très lent sur le plomb ou le mercure, rapide sur le platine).
- **Palier de diffusion** : à fort surpotentiel, la vitesse est limitée par l'apport de l'espèce électroactive (loi de Fick, couche de diffusion d'épaisseur δ) : $i_{\text{lim}} = nFSD \frac{c}{\delta} \propto cS$. Pas de palier pour le solvant ou pour l'électrode elle-même (métal oxydé).
- Vagues successives si plusieurs espèces électroactives ; **domaine d'inertie électrochimique** du solvant (eau : entre la réduction en H_2 et l'oxydation en O_2 , élargi par les surpotentiels).

 Méthode : tracer l'allure d'une courbe courant-potentiel

Placer les potentiels d'équilibre (Nernst) de chaque couple présent ; tracer la branche d'oxydation des réducteurs et de réduction des oxydants, décalée du surpotentiel seuil pour les systèmes lents ; ajouter les paliers de diffusion pour les espèces dissoutes (hauteur $\propto$ concentration) ; borner par le mur du solvant.

9.3 Piles, accumulateurs, électrolyseurs

 Pile (conversion chimique $\rightarrow$ électrique)

- Le travail électrique fourni est majoré : $W_{\text{fourni}} \leq -\Delta G$; tension à vide $e = E_+ - E_- = -\frac{\Delta_r G}{nF}$.
- Capacité : charge totale disponible $Q = n_e F$ (souvent en $\text{A} \cdot \text{h}$, $1 \text{ A} \cdot \text{h} = 3600 \text{ C}$).
- En débit : le point de fonctionnement est tel que $i_{\text{anode}} = -i_{\text{cathode}}$; $U = e - (\eta_a + |\eta_c|) - R_i i$: la tension diminue avec le courant (surpotentiels et chute ohmique). R_i dépend de la conductivité de l'électrolyte, de la distance entre électrodes, de leur surface.

⚖️ Électrolyse et recharge (électrique → chimique)

- Tension minimale à imposer : $U_{\min} = E_a(i) - E_c(i) + R_i i$, supérieure à la différence des potentiels d'équilibre à cause des surpotentiels.
- Lecture des courbes : on identifie les réactions qui se produisent réellement à l'anode et à la cathode (les premières atteintes, compte tenu des surpotentiels), d'où les contraintes de recharge d'un accumulateur : purifier l'électrolyte, choisir des électrodes sur lesquelles le solvant réagit lentement (accumulateur au plomb : réduction de H_2O très lente sur Pb, ce qui permet la recharge).
- Loi de Faraday : $m = \frac{M I \Delta t}{nF}$. Rendement faradique = charge utile / charge totale (réactions parasites).

9.4 Corrosion humide

⚖️ Corrosion et protection

- Corrosion uniforme : le métal s'oxyde, l'oxydant (H^+ en milieu acide, O_2 dissous en milieu neutre aéré) se réduit sur la même pièce. **Potentiel de corrosion** (potentiel mixte) : $i_a = -i_c = i_{\text{corr}}$, lu sur les courbes $i(E)$; vitesse de corrosion $\propto i_{\text{corr}}$ (via Faraday).
- Deux métaux en contact (corrosion galvanique) : le métal le plus réducteur (potentiel le plus bas) se corrode, l'autre est protégé et sert de support à la réduction de l'oxydant.
- Facteurs favorisants : acidité, O_2 dissous, sels (conductivité), température, contact de métaux différents, hétérogénéités.
- Protections : **revêtement** (peinture ; métal plus noble comme l'étain, efficace seulement s'il est intact ; métal moins noble comme le zinc, qui protège même rayé) ; **anode sacrificielle** (zinc, magnésium sur les coques de bateaux) ; **courant imposé** (le métal est porté à un potentiel où il ne s'oxyde plus).
- **Passivation** : formation d'une couche d'oxyde compacte et adhérente qui bloque l'oxydation (chute du courant d'oxydation sur la courbe $i(E)$) : aluminium, chrome, acier inoxydable.

⚠️ Pièges classiques

Les courbes $i(E)$ donnent la *cinétique* : une réaction thermodynamiquement favorable peut ne pas se produire (système lent), et inversement le métal le plus noble n'est pas toujours celui sur lequel l'oxydant se réduit le plus vite. Ne jamais additionner des potentiels standard de demi-équations.

★ Regard étoilé

L'électrochimie illustre le dialogue constant entre thermodynamique (dans quel sens ? $\Delta_r G$, potentiels d'équilibre) et cinétique (à quelle vitesse ? surpotentiels, paliers de diffusion). Le palier de diffusion relie ce chapitre aux phénomènes de transport (loi de Fick), et le bilan énergétique d'une pile au second principe ($W \leq -\Delta G$, la différence étant dissipée).

Bon courage pour les concours !