

Fiches de Révisions

PC

*« Les portes de l'avenir sont ouvertes
à ceux qui savent les pousser »*

COLUCHE

Vous tenez entre vos mains mes fiches de révisions, réalisées et utilisées au cours de mon année de spé pour préparer mes concours.

Permettant à la fois une synthèse et donc mémorisation plus efficace du cours et des révisions plus rapides, cette méthode de travail adoptée depuis maintenant 3 ans a permis d'augmenter grandement ma productivité.

Ayant terminé mes deux années de classe préparatoire, je mets cet outil à disposition des futurs préparationnaires en espérant qu'une autre vision de leur cours leur permettra d'améliorer leur apprentissage.

Il convient de remercier de tout coeur l'ensemble de l'équipe pédagogique, listée ci-dessous, qui m'a encadré cette année et dont les éléments de cours, les astuces et méthodes se retrouvent en partie dans le présent ouvrage, ainsi que mes camarades dont le soutien et les conseils ont été d'une aide précieuse.

Mr Alexis Fagebeaume	Maths
Mr François Vandebrouck	Physique
Mr Pascal Frajman	Chimie
Mr Laurent Kaczmarek	Informatique
Mme Florence Rougerie	Allemand
Mr Mathias Degoute	Anglais
Mme Anne Malaprade	Lettres

En souhaitant du courage et de la persévérance aux futurs
préparationnaires

Kilian Rouge

Pour signaler une erreur ou me contacter: yomanager@icloud.com

Si j'ai réalisé la majorité des illustrations et figures de cet ouvrage, une partie a été empruntée à d'autres sources qu'il convient de citer ici.

De nombreux contenus ainsi qu'une partie des illustrations ont de plus été inspirés par ceux de mes professeurs de classe préparatoire.

Élément	Source
Spectre électromagnétique	Kartable
Cercle chromatique	Kartable
Fusée de Tintin	<i>On a marché sur la Lune</i> - HERGÉ aux éditions Casterman

J'ai décidé de placer mon travail sous la licence suivante: *CC BY-NC-ND 4.0*

Creative Commons	Le présent ouvrage peut être librement partagé
Attribution	Cet ouvrage doit être crédité à son auteur
Usage non commercial	L'utilisation commerciale de cet ouvrage est interdite
Modification	Le partage de cet ouvrage modifié est interdit

Pour plus d'informations, je vous invite à consulter:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.fr>

I	Résumés	9
0	Formulaire	12
1	Maths	15
2	Physique	20
3	Chimie	26
II	Maths	32
1	Suites	34
2	Séries numériques	42
3	Algèbre linéaire	47
4	Matrices	55
5	Déterminants	60
6	Réduction	65
7	Espaces vectoriels euclidiens	71
8	Espaces probabilisés	78
9	Variables aléatoires	82
10	Espaces vectoriels normés	90
11	Analyse	99
12	Intégrales généralisées	108
13	Suites et séries de fonctions	113
14	Intégrales à paramètres	118
15	Séries entières	120
16	Courbes paramétrées	128
17	Équations différentielles	130
18	Calcul différentiel	136
19	Géométrie	142

III	Physique	144
1	Analyse dimensionnelle	146
2	Thermodynamique théorique	148
3	Thermodynamique pratique	154
4	Optique ondulatoire	158
5	Interférences	162
6	Division du front d'onde	164
7	Interféromètre de Michelson	168
8	Interférences à ondes multiples	171
9	Changements de référentiels	173
10	Dynamique en référentiel non galiléen	176
11	Véhicules à roues	179
12	Ondes unidimensionnelles	180
13	Dispersion et absorption	187
14	Diffusion de particules	191
15	Diffusion thermique	196
16	Rayonnement thermique	200
17	Cinématique des fluides	201
18	Actions mécaniques sur les fluides	207
19	Tension superficielle	213
20	Dynamique des fluides	215
21	Ondes acoustiques	219
22	Bilans macroscopiques	224
23	Electrostatique	227
24	Magnétostatique	234
25	Conduction	240
26	Équations de Maxwell	243
27	Plasma	247

28	Induction	252
29	Propagation d'ondes dans un conducteur	255
30	Mécanique quantique	259
31	Particule libre quantique	263
32	Particule dans un potentiel	266
IV	Chimie	273
0	Livre de recettes	276
1	Équilibre des systèmes	280
2	Transformations physico-chimiques	282
3	Premier principe	286
4	Second principe	291
5	Potentiel chimique	295
6	Evolution et équilibres	298
7	Corps pur	301
8	Chimie des solutions	303
9	Oxydo-réduction	306
10	Diagrammes binaires liquide-vapeur	311
11	Orbitales atomiques	315
12	Interaction de 2 orbitales sur 2 centres	321
13	Interaction de 3 orbitales sur 2 centres	325
14	édifices diatomiques	326
15	Méthode des fragments	328
16	Résonance	329
17	Effets électroniques	332
18	Réactivité	334
19	Dérivés d'acides	338
20	Oxydoréduction en chimie organique	345
21	Enolates	349

22	Création de liaisons C=C	357
23	Complexes	359
24	OM des complexes	363
25	Organomagnésiens	366
24	Alcènes	369
27	Diels-Alder	374
28	Métathèse des alcènes	377
29	Fonctions tétravalentes	379
30	Cinétique formelle	381
31	Courbes courant-potentiel	385
32	Convertisseurs électrochimiques	390
33	Systèmes à plusieurs équilibres	392
34	Optimisation	394
35	Binaires Solide-Liquide	398
36	Stratégies de synthèse	402
37	Polymères	405
38	Spectroscopie	410
39	Cristallographie	414
V	TP de Physique	417
1	Electricité	420
2	Optique	423
VI	TP de Chimie	428
1	Chimie Inorganique	430
3	Chimie Orga	431
VII	Informatique	435
1	Structures de données	438
2	Récurtivité	440

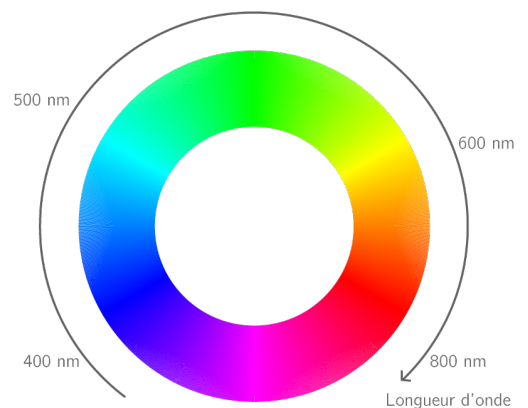
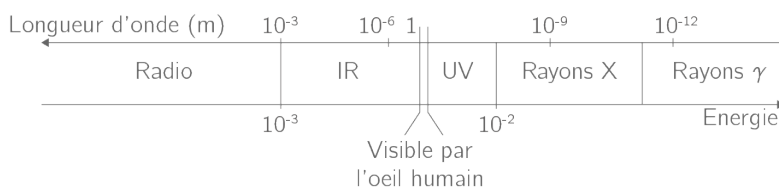
3	Algorithmes de tri	441
4	Analyse numérique	445
5	SQL	449
VIII	Lettres	451
1	Programme 2018-2019	454
2	Citations	456
3	Oral	458
4	Dissertation	460
IX	Deutsch	461
1	Méthode de l'oral	464
2	Synthèse	465
X	English	466
1	Méthode de l'oral	468

I Résumés

1 Ordres de grandeur

	Grandeur	Valeur	Unité	💡
Constantes	Constante de gravitation	$\mathcal{G} = 6.67 \times 10^{-11}$	$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$	
	Constante de Planck	$h = 6.63 \times 10^{-34}$	$\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$	
	🏠 Perméabilité du vide	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$	$\text{H} \cdot \text{m}^{-1}$	
	Permittivité du vide	$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$	$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$	$\mu\epsilon_0 c^2 = 1$
	🏠 Nombre d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6.022 \times 10^{23}$	mol	
	Constante de Boltzmann	$k_B = 1.3 \times 10^{-23}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	$\frac{R}{\mathcal{N}_A}$
Atomistique	🏠 Masse de l'électron	$m_e = 9 \times 10^{-31}$	kg	
	Masse du nucléon			$1800m_e$
	Taille du noyau	$d = 10^{-15}$	m	
	🏠 Rayon atomique	$r = 10^{-10}$	m	
Liaisons	Energie d'ionisation de H	$E = 13.6$	eV	
	🏠 Liaison covalente	$E = 1000$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	Liaison H	$E = 10$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	Interaction VdW	$E = 1$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Electrostatique	Constante de Faraday	$\mathcal{F} = 96500$	C	$\mathcal{N}_A e$
	Champ à la surface de la Terre	$E = 100$	$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$	
Magnétostatique	Champ de la terre	$B = 5 \times 10^{-5}$	T	
	🏠 Magnéton de Bohr	$\mu_B = 9.3 \times 10^{-24}$	$\text{A} \cdot \text{m}^2$	$\frac{eh}{2m_e}$
	Champ crée par un aimant	$B = 1$	T	
Thermodynamique	Masse molaire de l'air	$M = 29$	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	Masse volumique	$\rho = 1.3$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	
	🏠 Capacité thermique de l'eau	$c_l = 4.18$	$\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	
	Capacité thermique de la glace	$c_g = 2.1$	$\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	
	🏠 Enthalpie de fusion de l'eau	$\ell_f = 330$	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	
	🏠 Enthalpie de vaporisation de l'eau	$\ell_v = 2500$	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	
Diffusion	🏠 Conductivité d'un métal	$\gamma = 100$	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	
	Conductivité d'un liquide	$\gamma = 10^{-1}$	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	
	Conductivité d'un gaz	$\gamma = 10^{-2}$	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	
	Diffusion dans un solide	$D = 10^{-20}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
	🏠 Diffusion dans un liquide	$D = 10^{-9}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
	🏠 Diffusion dans un gaz	$D = 10^{-5}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
Fluides	Viscosité de l'air	$\eta = 1.8 \times 10^{-5}$	Pl	
	🏠 Viscosité de l'eau	$\eta = 10^{-3}$	Pl	
	🏠 Viscosité de la glycérine	$\eta = 1$	Pl	
Acoustique	Vitesse du son dans l'eau	$c = 1400$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	
	Seuil de douleur	$I = 120$	dB	
Optique	Punctum proximum	$d = 25$	cm	

	Punctum remotum	$+\infty$	
	Pouvoir séparateur	$\epsilon = 4 \times 10^{-4}$	rad
	Indice optique de l'eau	$n = 1.25$	
	Indice optique du verre	$n = 1.4$	
	Puissance du laser	$\mathcal{P} = 0.1$	W
	Fréquence plasma ionosphère	$\nu_P = 3$	MHz
	Épaisseur de peau dans le cuivre	$\delta = 1$	cm
Puissances	Marche humaine	$\mathcal{P} = 100$	W
	Cheval-vapeur	$\mathcal{P} = 736$	W
	Centrale nucléaire	$\mathcal{P} = 1$	GW
	Puissance du soleil interceptée	$\mathcal{P} = 10^8$	GW
Système solaire	Rayon de la terre	$R_T = 6400$	kg
	Masse de la terre	$m_T = 6 \times 10^{24}$	kg
	Altitude géostationnaire	$h = 36000$	km
	Vitesse de libération	$v = 11.2$	km.s ⁻¹
	Distance terre-soleil	$d = 150 \times 10^6$	m
	Masse du soleil	$m_S = 2 \times 10^{30}$	kg
	Rayon du soleil	$R_S = 700000$	km
	Diamètre angulaire apparent	$\alpha = 10^{-2}$	rad
	Distance terre-lune	$d = 380000$	km
	Masse de la lune	$m_L = 7.3 \times 10^{22}$	kg
	Rayon de la lune	$R_L = 1700$	km
	Diamètre angulaire apparent	$\alpha = 10^{-2}$	rad
Electronique	Resistances	$R = 1$	Ω - $M\Omega$
	Inductances	$L = 10$	mH - H
	Capacités	$C = 1$	pF - mF
	Resistance GBF	$R = 50$	Ω
	Resistance Oscilloscope	$R = 1$	$M\Omega$



2 Incertitudes

Définition

- δx est l'incertitude type
- $\Delta x \simeq 2\delta x$ Taux de confiance de 95% pour une gaussienne est l'incertitude élargie

Incertitudes de type A

Traitement statistique d'une série de mesures

- La valeur moyenne donne une estimation de la valeur mesurée

$$\text{— Incertitude type : } \delta x = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}{\sqrt{N}}$$

- Incertitude élargie tient compte du nombre fini de mesures : $\Delta x = t_N \delta x \simeq 3\sigma_{t_N} \simeq 2$ si $N \geq 20$



Utiliser le mode TInterval du menu Stat en ayant rentré les données dans une liste sur TI

Incertitudes de type B

1. On choisit une loi de probabilité pour chaque source d'erreur
2. Estimer l'écart type = *Incertitude type*

Pour une distribution rectangulaire $\pm\Delta$ on a $\delta x = \frac{\Delta}{\sqrt{3}} \simeq \frac{\Delta}{2}$

Pour une distribution triangulaire $\pm\Delta$ on a $\delta x = \frac{\Delta}{\sqrt{6}} \simeq \frac{\Delta}{2.5}$

3. Incertitude élargie : $\Delta x = t_N \delta x$
Pour un intervalle à 95%, on choisit $t_N = 2$

Somme d'incertitudes

1. Erreurs indépendantes : *La mesure est faite avec plusieurs sources d'erreurs*

$$\delta x = \sqrt{(\delta x_1)^2 + (\delta x_2)^2 + \dots}$$

2. Erreurs liées : *Une grandeur dont l'expression dépend de plusieurs paramètres est mesurée une erreur sur chacun d'eux*

(a) Méthode avec surestimation de l'erreur : $dg = \frac{\partial g}{\partial x} dx + \frac{\partial g}{\partial y} dy \Rightarrow \delta g = \left| \frac{\partial g}{\partial x} \right| \delta x + \left| \frac{\partial g}{\partial y} \right| \delta y$

(b) Combinaison quadratique : $\delta g = \sqrt{\left(\frac{\partial g}{\partial x} \delta x \right)^2 + \left(\frac{\partial g}{\partial y} \delta y \right)^2}$




Pour produits et quotients : $\frac{\delta g}{g} = \sqrt{\left(\frac{\delta x}{x} \right)^2 + \left(\frac{\delta y}{y} \right)^2}$ *Formule de propagation des incertitudes*

Présentation du résultat

$$x = (x_m \pm \Delta x) \text{ unité}$$

Δx est l'incertitude élargie


Mesure	Balance	Balance de précision	Verrerie jaugée
Incertitude type δx	0.22 mg	0.012mg	$\frac{3}{4} T_{ol}$

-  : A la limite du programme A redémontrer
-  : Hors-programme
-  : Sujet à des difficultés de mémorisation

Algèbre linéaire

Généralités



- Théorème noyau image
 $u|_{\text{Im}(u)} : \text{Im}(u) \rightarrow \text{Im}(u)$ est un isomorphisme G supplémentaire de $\text{Ker}(u)$
- Définition d'une application linéaire par
 - L'image d'une base
 - Restrictions à des sev en somme directe
- Théorèmes des bases extraites et incomplètes
- Décomposition adaptée et recollement
- Théorème du rang :
 $\dim(E) = \text{rg}(u) + \dim(\text{Ker}(u))$
- $\dim E = \dim F \Rightarrow u$ injective \Leftrightarrow surjective \Leftrightarrow bijective

 Interpolation de Lagrange : $P(X) = \sum_{i=1}^{n+1} b_i L_i(X)$

$$\text{où } L_i(X) = \prod_{j=1, j \neq i}^{n+1} \left(\frac{X - a_j}{a_i - a_j} \right)$$


- Formes linéaires $H = \text{Ker } \varphi$

Matrices




- $\forall A \in \mathcal{M}_{n,p}, \exists ! u \in \mathcal{L}(E, F), \text{mat}_{\mathcal{E}, \mathcal{F}}(u) = A$
- $A \times B = I_n \Leftrightarrow B \times A = I_n$
-  $\exists P, P(A) = 0$
-  $\text{rg}(A) = r \Leftrightarrow A = Q J_r P$
- Changement de base
 - $\text{mat}_{\mathcal{B}}(x) = \text{mat}_{\mathcal{B}}(\mathcal{B}')$ $\text{mat}_{\mathcal{B}'}(x)$
 - $\text{mat}_{\mathcal{E}', \mathcal{F}'}(f) = \text{mat}_{\mathcal{F}, \mathcal{F}'}(\text{id}_E) \text{mat}_{\mathcal{E}, \mathcal{F}}(f) \text{mat}_{\mathcal{E}', \mathcal{E}}(\text{id}_E)$
 - $\text{mat}_{\mathcal{B}'}(f) = \text{mat}_{\mathcal{B}, \mathcal{B}'}(\text{id}_E) \text{mat}_{\mathcal{B}}(f) \text{mat}_{\mathcal{B}', \mathcal{B}}(\text{id}_E)$

Déterminants

- Forme linéaire, antisymétrique telle $\det I_n = 1$
- $(x_1 - x_n)$ base de $E \Leftrightarrow \det_{\mathcal{B}}(x_1 - x_n) \neq 0$

- $u \in GL(E) \Leftrightarrow \det(u) \neq 0$ $\det A^{-1} = \frac{1}{\det A}$
- $\det(A) = \sum_{i=1}^n (-1)^{i+k} a_{i,k} \Delta_{i,k} : k^{\text{e}} \text{ colonne}$
-  $\text{Acom}(A)^T = \text{com}(A)^T A = \det(A) I_n$
- $\begin{vmatrix} 1 & x_1^1 & \dots & x_1^{n-1} \\ 1 & x_2^1 & \dots & x_2^{n-1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_n^1 & \dots & x_n^{n-1} \end{vmatrix} = \prod_{1 \leq i < j \leq n} (x_j - x_i)$
- Applications à la géométrie

Réduction

- $E_\lambda(u) = \text{Ker}(u - \lambda \text{id}_E)$
- Une famille de vecteurs propres associés à des vp \neq est libre
- Une famille de sep associés à des vp \neq est \oplus
- $\lambda \in \text{sp}(u) \Leftrightarrow u - \lambda \text{id}_E \notin GL(E)$
 $\Leftrightarrow \det(u - \lambda \text{id}_E) = 0 \Leftrightarrow \chi_A(x) = 0$
- A et B semblables $\Leftrightarrow \chi_A = \chi_B$
- $\chi_A(x) = x^n - \text{tr}(A)x^{n-1} + \dots + (-1)^n \det(A)$
 $\Rightarrow \sum_{k=1}^p x_k = \text{tr}(A)$ et $\prod_{k=1}^p x_k = \det(A)$
- Si F est stable par u , $\chi_u|_F \mid \chi_u$
- $1 \leq \dim(E_\lambda(u)) \leq \alpha_{\text{Ordre de la vp}}$
- u diagonalisable $\Leftrightarrow \exists \mathcal{B}', \text{mat}_{\mathcal{B}'}(u) \in \mathcal{D}_n(\mathbb{K})$
 $\Leftrightarrow E = \bigoplus_{k=1}^p E_{\lambda_k}(u) \Leftrightarrow \begin{cases} \chi_u \text{ scindé sur } \mathbb{K} \\ \forall \lambda_i, \dim(E_{\lambda_i}(u)) = \alpha_i \text{ Ordre} \end{cases}$
- A nilpotente $\Leftrightarrow A$ semblable à une matrice de $\mathcal{T}_n^{++}(\mathbb{K}) \Leftrightarrow \chi_A(x) = x^n$
- χ_u scindé \Rightarrow Trigonalisable
- χ_u scindé à racines simples \Rightarrow Diagonalisable
-  $\exists P$ annulateur de u scindé racines simples \Leftrightarrow diagonalisable
-  Cayley Hamilton : $\chi_u = 0$
-  $\begin{cases} u \circ v = v \circ u \\ u, v \text{ diagonalisables} \end{cases} \Rightarrow \text{Codiagonalisables}_{\text{Base}} =$

$$\left\{ \begin{array}{l} u \circ v = v \circ u \\ u, v \text{ trigonalisables} \end{array} \right\} \Rightarrow \text{Codiagonalisables}$$

Espaces euclidiens

- Produit scalaire :
Symétrique, bilinéaire, positive, définie
- Cauchy-Schwarz : $|(x|y)| \leq \|x\| \|y\|$ Égalité si $\Leftrightarrow x \propto y$
- $(x|y) = \frac{1}{4} (\|x+y\|^2 - \|x-y\|^2)$
- Orthogonalité : $(x|y) = 0$
- Pythagore : $\|x+y\|^2 = \|x\|^2 + \|y\|^2 \Leftrightarrow x \perp y$
- Tout espace euclidien admet des BON
- $E = F \oplus F^\perp_E$ euclidien
- Théorème de la BON incomplète
- Dans E euclidien $(F^\perp)^\perp = F$
- ☞ $\exists! a \in E, \forall x \in E, \varphi(x) = (a|x)$ *Formes linéaires*
 - p projecteur orthogonal $\Leftrightarrow p$ symétrique
 - p projecteur orthogonal $\Leftrightarrow \forall x \in E, \|p(x)\| \leq \|x\|$
 - $p_F(x) = \sum_{i=1}^p (x|f_i) f_i$ dans E euclidien
- $\Rightarrow \text{mat}_{BC}(p_F) = \sum_{i=1}^n F_i F_i^T$ F_i vecteur coordonnée de f_i
- $d(x, F) = \inf \{ \|x - y\|, y \in F \} = \|x - p_F(x)\|$
- ☞ Gram-Schmidt

On construit par récurrence en "redressant" les vecteurs

 - Expression de e_k en fonction des $(a_k, \dots, e_1, e_{k-1})$
 - On redresse : $b_k = a_k - \sum_{j=1}^{k-1} (a_k|e_j) e_j$
 - On norme
 - Signe $(a_k|e_k) > 0$
- u automorphisme orthogonal \Leftrightarrow conserve la norme ou le produit scalaire
- $u \in \mathcal{O}(E) \Leftrightarrow u$ transforme une *toute* BON en BON
- $A \in \mathcal{O}_n(\mathbb{K}) \Leftrightarrow AA^T = I_n$
- $\mathcal{S}_O(E) = \{u \in \mathcal{O}(E), \det(u) = 1\}$
- $u \in \mathcal{S}(E)$ si $\forall (x, y) \in E^2, (u(x)|y) = (x|u(y))$
- $u \in \mathcal{S}(E) \Leftrightarrow \text{mat}_{\mathcal{B}_O N}(u) \in \mathcal{S}_n(\mathbb{R})$
- Théorème spectral
 $u \in \mathcal{S}(\text{R})$ est diagonalisable en BON

- ☞ f est symétrique positive
 $\Leftrightarrow \forall x \in E \setminus \{0_E\}, (f(x)|x) \geq 0 \Leftrightarrow \text{sp}(f) \subset \mathbb{R}_+^*$
- ☞ $A \in \mathcal{S}_n^+(\mathbb{R}) \Leftrightarrow \exists B \in \mathfrak{M}_n(\mathbb{R}), A = B^T B$
- ☞ $A \in \mathcal{S}_n^+(\mathbb{R}), \exists! B \in \mathcal{S}_n^+(\mathbb{R}), A = B^2$

Espaces normés

- Norme \Leftrightarrow Positive, définie, Ineg trig, $\mathbf{N}(\lambda x)$
- \mathbf{N} euclidienne $\Leftrightarrow \frac{1}{4} (\mathbf{N}^2(x+y) - \mathbf{N}^2(x-y))$ (|)
- En dim toutes les normes sont équivalentes
 $\exists(\alpha, \beta) \in \mathbb{R}_+^*, \forall x \in E, \alpha \mathbf{N}_1(x) \leq \mathbf{N}_2(x) \leq \beta \mathbf{N}_1(x)$
- $u_n = O(v_n) \Leftrightarrow \|u_n\| = O(v_n)$
- Limite : $\forall \epsilon > 0; \exists \alpha > 0, \forall x \in A, \|x - a\| \leq \alpha \Rightarrow \|f(x) - l\| \leq \epsilon$
CS : $\forall (u_n), u_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} a \Rightarrow f(u_n) \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} l$
- Continuité : $f(x) \xrightarrow{x \rightarrow a} f(a)$
CS : $\forall (u_n), u_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} a \Rightarrow f(u_n) \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} f(a)$
- f continue $\Rightarrow f_1 - f_n$ continue
- k -lipschitzien : $\|f(x) - f(y)\| \leq k \|x - y\|$
Lipschitzien \Rightarrow Continu
- dim finie \Rightarrow Applications linéaires continues
- dim finie \Rightarrow Applications bilinéaires continues

Topologie

- $\mathbf{B}_o(a, r) = \{x \in E, \|a - x\| < r\}$
- ☞ Ouvert : $\forall x \in A, \exists r > 0, \mathbf{B}_o(x, r) \subset A$
- ☞ CS Fermé : $\forall (u_n) \in F^{\mathbb{N}}, u_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} l \Rightarrow l \in F$
- $x \in \overset{\circ}{A} \Leftrightarrow \exists r > 0, \mathbf{B}_o(x, r) \subset A$
- Adhérence : $x \in \overline{A} \Leftrightarrow \forall r > 0, \mathbf{B}_o(x, r) \cap A \neq \emptyset$
CS $x \in \overline{A} \Leftrightarrow \exists (u_n)_{n \in \mathbb{N}} \in A^{\mathbb{N}}, u_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} x$
- A est dense dans $E \Leftrightarrow$ Tout élément de E est limite d'une suite valeurs dans A
- L'image réciproque par une application continue d'un ouvert *fermé* est un ouvert *fermé*
- L'image d'un compact par une fonction continue est un compact

Analyse

Suites

- $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ converge, alors ses sous-suites aussi
- \mathbb{Q} dense dans \mathbb{R}
- ☞ Césaro : $u_n \rightarrow l \Rightarrow \frac{1}{n+1} \sum_{k=0}^n u_k \rightarrow l$
Généralisation : $u_n \rightarrow l$ et $\sum a_n$ diverge
 $\Rightarrow \frac{\sum_{k=0}^n a_k u_k}{\sum_{k=0}^n a_k} \rightarrow l$
- Référence : $\ln(n)^\beta \ll n^\alpha \ll a^n \ll n! \ll n^n$

☞ Bolzano-Weierstrass

Toute suite admet des sous-suites convergentes

- Riemann :
 $\frac{b-a}{n} \sum_{k=0}^{n-1} f\left(a + k \frac{b-a}{n}\right) \rightarrow \int_a^b f(t) dt$

Séries

- $\sum a_{n+1} - a_n$ convergente $\Leftrightarrow \sum a_n$ convergente

- Test de Riemann : $\sum_1^\infty \frac{1}{n^\alpha}$ converge $\Leftrightarrow \alpha > 1$
- D'Alembert $\frac{u_{n+1}}{u_n} \xrightarrow{\Delta} 1$ On étudie
- Bertrand $\sum \frac{1}{n^\alpha \ln(n)^\beta}$ converge $\Leftrightarrow \alpha > 1$ ou $\begin{cases} \alpha = 1 \\ \beta > 1 \end{cases}$
- CSSA $|u_n| \searrow 0$
- Produit de Cauchy $\sum a_k b_{n-k}$
- ✖ Regroupement par paquets $\sum_{\varphi(n)} \varphi(n+1) - 1$

Fonctions

- Une fonction \mathcal{C}_M sur un segment est bornée
- ✖ $\exists \varphi \in \mathcal{E}([a, b], \mathbb{R}), \max_{x \in [a, b]} |f(x) - \varphi(x)| \leq \epsilon$
- ✖ Weierstraß : $\exists P \in \mathbb{R}[X], \max_{x \in [a, b]} |f(x) - P(x)| \leq \epsilon$
- TAF : $\exists c \in]a, b[, f'(c) = \frac{f(b) - f(a)}{b - a}$
- Leibniz : $(fg)^k = \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} f^{(i)} g^{(k-i)}$
- \mathcal{C}^k difféomorphisme : bijective et $f, f^{-1} \in \mathcal{C}^k$
- $(f^{-1})'(b) = \frac{1}{f'(a)}$
- TLD : $\begin{cases} f \text{ continue sur } [a, b] \\ f \text{ dérivable sur }]a, b[\\ f'(x) \xrightarrow{x \rightarrow a^+} l \end{cases} \Rightarrow f'_d(a) = l$
- $f \in \mathcal{C}_M \Rightarrow \int f(t) dt = \sum_{i=0}^{n-1} \int_{a_i}^{a_{i+1}} f(t) dt$
- TFI $\left(\int_a^x f(t) dt \right)' = f(x)$
- Concave : $\forall (x, y) \in I^2, \forall \lambda \in [0, 1]$
 $f(\lambda x + (1 - \lambda)y) \leq \lambda f(x) + (1 - \lambda)f(y)$
- Convexe : $-f$ est concave
- A est convexe si $\forall (M, N) \in A^2, [MN] \in A$
- f convexe $\Leftrightarrow f' \nearrow \Leftrightarrow f$ au-dessus de sa tangente
- f dérivable $\Leftrightarrow f_1, \dots, f_n$ dérivables
- $\int f = \sum \int f_i$
- $\left(\int_{u(x)}^{v(x)} f(t) dt \right)' = v'(x)f(v(x)) - u'(x)f(u(x))$

Intégrales généralisées

- Comparaison $\leq_{et O}$ pour les intégrales impropres
- Riemann : $\int_1^{+\infty} \frac{dt}{t^\alpha}$ cv $\Leftrightarrow \alpha > 1$
- $\int_0^1 \frac{dt}{t^\alpha}$ cv $\Leftrightarrow \alpha < 1$
- $\int_a^b \frac{dt}{(b-t)^\alpha}$ cv $\Leftrightarrow \alpha < 1$

- f intégrable si $\int_a^b f$ converge absolument
cv mais non cva = semi-convergente
- Euler : $\Gamma(x) = \int_0^{+\infty} t^{x-1} e^{-t} dt$
 $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ et $\Gamma(n+1) = n!$
- ✖ $\int_x^b f \sim_b \int_x^b g$ si $\int f$ cv ou $\int g$ dv $\sum_{n \geq a} f(n)$ et $\int_a^{+\infty} f$ sont de même nature
- ✖ Euler : $\int_0^{\frac{\pi}{2}} \ln(\sin t) dt = -\frac{\pi}{2} \ln(2)$
- ✖ Dirichlet : $\int_0^{+\infty} \frac{\sin t}{t} dt = \frac{\pi}{2}$
- ✖ Gauss : $\int_0^{+\infty} e^{-t^2} dt = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

Suites et séries de fonctions

- Continuité
- Double limite $\lim_{x \rightarrow +\infty} \left(\lim_{n \rightarrow +\infty} f_n(x) \right) = \lim_{n \rightarrow +\infty} \left(\lim_{x \rightarrow +\infty} f_n(x) \right)$
- $\lim_{n \rightarrow +\infty} \int_a^n f_n(t) dt = \int_a^b \lim_{n \rightarrow +\infty} f_n(t) dt$ f_n cvu f
- Convergence dominée $\lim_{n \rightarrow +\infty} \int_I f_n = \int_I \lim_{n \rightarrow +\infty} f_n$ cvs + Domination
- $\left(\lim_{n \rightarrow +\infty} f_n \right)' = \lim_{n \rightarrow +\infty} f'_n$ f_n cvu, f'_n cvs
- CvN $\Rightarrow \begin{cases} \text{CvA} \\ \text{CvU} \end{cases} \Rightarrow \text{CvS}$ et c'est tout
- Continuité d'une série de fonctions **VL**
- ✖ Double limite $\lim_{x \rightarrow +\infty} \sum_{n=0}^{+\infty} u_n(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} \left(\lim_{x \rightarrow +\infty} u_n(x) \right)$
- ✖ Squeeze $\searrow, > 0$, intégrable $\lim_{h \rightarrow 0^+} \sum_{n=0}^{+\infty} h f(nh) = \int_0^{+\infty} f$
- Dérivation u_n cvs, u'_n cvu, **VL**
- TITATSUS : $\int_a^b \sum_{n=0}^{+\infty} u_n(t) dt = \sum_{n=0}^{+\infty} \int_a^b u_n(t) dt$
- TITATSUIQ : $\int_I \sum_{n=0}^{+\infty} u_n = \sum_{n=0}^{+\infty} \int_I u_n$ $\sum f ||$ cv
- ✖ Fubini : $\sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{k=0}^{+\infty} a_{n,k} = \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{n=0}^{+\infty} a_{n,k}$
Acv de \sum , cv de $\sum \sum$

Intégrales à paramètres

- Continuité \mathcal{C}^0 à t et x fixé, domination, **VL**
- Dérivation $\text{Existence, } \mathcal{C}^0$ à x et t fixés,
intégrable à x fixé, domination **VL**

- TRJ : $f(b) = f(a) + (b-a)f'(a) + \frac{(b-a)^2}{2!}f''(a) + \dots + \frac{(b-a)^n}{n!}f^{(n)}(a) + \int_a^b \frac{(b-t)^n}{n!}f^{(n+1)}(t)dt$
- ITL : $\left| f(b) - \sum_{k=0}^n \frac{(b-a)^k}{k!}f^{(k)}(a) \right| \leq \sup_{[a,b]} |f^{(n+1)}| \frac{|(b-a)^{n+1}|}{(n+1)!}$
- ETL : $\exists c \in [a, b], f(b) - \sum_{k=0}^n \frac{(b-a)^k}{k!}f^{(k)}(a) = \frac{(b-a)^{n+1}}{(n+1)!}f^{(n+1)}(c)$
- TY : $f(x) = f(a) + (x-a)f'(a) + \dots + \frac{(x-a)^n}{n!}f^{(n)}(a) + o((x-a)^n)$

Séries entières

- $\frac{e^{zx}}{1-z}$
- $\frac{\sum_{n=0}^{+\infty} \frac{z^n}{n!}}{\sum_{n=0}^{+\infty} z^n}$
- Rayon de convergence $|a_n| r^n$ bornée, $a_n r^n \rightarrow 0$, $\sum a_n r^n$ cv
- D'Alembert $\left| \frac{a_{n+1}}{a_n} \right| \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} l \Rightarrow R = \frac{1}{l}$
- $\sum a_n z^n$ cvn sur $\overline{D(O, r)}$ pour $r < R$
- $f(z) = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n z^n$ continue pour $|z| < R$
- Produit de Cauchy $\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} a_k b_{n-k} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \sum_{n=0}^{\infty} b_n$
- Intégration et dérivation
- Unicité du DSE
- DSE \Leftrightarrow DST $\sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} x^n$

Probabilités

Espaces probabilisés

- Dénombrable \Leftrightarrow Bijection de E dans \mathbb{N}
- Crible : $\mathbf{P}\left(\bigcup_{i=1}^n A_i\right) = \sum_{k=1}^n (-1)^{k-1} \sum_{1 \leq i_1 < \dots < i_k \leq n} \mathbf{P}\left(\bigcap_{m=1}^k A_{i_m}\right)$
- σ -additivité : $\mathbf{P}\left(\bigcup_{n=0}^{\infty} A_n\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{P}(A_n)$ Incompatibles
- $A_n \subset A_{n+1} \Rightarrow \lim_{n \rightarrow +\infty} \mathbf{P}(A_n) = \mathbf{P}\left(\bigcup_{n=0}^{\infty} A_n\right) \supset \cap$
- $\mathbf{P}(A \cap B) = \mathbf{P}_B(A) \mathbf{P}(B)$
- Probas totales : $\mathbf{P}(B) = \sum_{n=0}^{+\infty} \mathbf{P}_{A_n}(B) \mathbf{P}(A_n)$ A_n est un scé
- Indépendants $\Leftrightarrow \mathbf{P}(A \cap B) = \mathbf{P}(A) \mathbf{P}(B)$

Variables aléatoires


$X \hookrightarrow$	\mathbf{P}
$\mathcal{U}(E)$	$\mathbf{P}(X = k) = \frac{1}{\text{card}(E)}$
$\mathcal{B}(p)$	$\begin{cases} \mathbf{P}(X = 1) = p \\ \mathbf{P}(X = 0) = 1 - p \end{cases}$
$\mathcal{B}(n, p)$	$\mathbf{P}(X = k) = \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k}$
$\mathcal{H}(n, N, p) \boxtimes$	$\mathbf{P}(X = k) = \frac{\binom{N_1}{k} \binom{N_2}{n-k}}{\binom{N}{n}} = \frac{\binom{Np}{k} \binom{N(1-p)}{n-k}}{\binom{N}{n}}$

$X \hookrightarrow$	\mathbf{P}
$\mathcal{G}(E)$	$\begin{cases} \mathbf{P}(X = 0) = 0 \\ \mathbf{P}(X = k) = p(1-p)^{k-1} \end{cases}$
$\mathcal{P}(\lambda)$	$\mathbf{P}(X = k) = e^{-\lambda} \frac{\lambda^k}{k!}$
$\mathcal{B}_-(n, p)$	$\mathbf{P}(T_n = m) = \binom{m-1}{n-1} p^n (1-p)^{m-n}$


- Fonction de répartition : $F_X \Big|_{\mathbb{R}} \rightarrow \begin{matrix} \mathbb{R} & \rightarrow & [0, 1] \\ x & \rightarrow & \mathbf{P}(X \leq x) \end{matrix}$
- Loi conjointe et lois marginales *Autres fixes*
- Coalitions : $Y = \varphi(X_1 - X_k)$ et $Z = \psi(X_{k+1} - X_n)$ sont indépendantes
- Transfert : $\mathbf{E}(f(X)) = \sum_{x_n \in X(\Omega)} f(x_n) \mathbf{P}(X = x_n)$
- Huygens : $\begin{aligned} \mathbf{V}(X) &= \mathbf{E}((X - \mathbf{E}(X))^2) \\ &= \mathbf{E}(X^2) - \mathbf{E}(X)^2 \end{aligned}$

$X \hookrightarrow$	$\mathbf{E}(X)$	$\mathbf{V}(X)$
$\mathcal{U}(a_1 - a_n)$	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i$	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i^2 - \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i \right)^2$
$\mathcal{B}(p)$	p	$p(1-p)$
$\mathcal{B}(n, p)$	np	$np(1-p)$
$\mathcal{G}(p)$	$\frac{1}{p}$	$\frac{1-p}{p^2}$
$\mathcal{P}(\lambda)$	λ	λ

- Markov : $\mathbf{P}(|X| \geq t) \leq \frac{\mathbf{E}(|X|)}{t}$
- $\mathbf{P}(|X| \geq t) \leq \frac{\mathbf{E}(X^2)}{t^2}$

 Tchebychev : $\mathbf{P}(|X - \mathbf{E}(X)| \geq \epsilon) \leq \frac{\mathbf{V}(|X|)}{\epsilon^2}$

$$\mathbf{P}(|X - \mathbf{E}(X)| < \epsilon) \geq 1 - \frac{\mathbf{V}(|X|)}{\epsilon^2}$$

 $\mathbf{coV}(X, Y) = \mathbf{E}((X - \mathbf{E}(X))(Y - \mathbf{E}(Y)))$
 $= \mathbf{E}(XY) - \mathbf{E}(X)\mathbf{E}(Y)$

• $\mathbf{V}(X + Y) = \mathbf{V}(X) + 2\mathbf{coV}(X, Y) + \mathbf{V}(Y)$

• Coeff de corrélation : $\rho(X, Y) = \frac{\mathbf{coV}(X, Y)}{\sigma(X)\sigma(Y)}$

• $\begin{cases} X_n \hookrightarrow \mathcal{B}(n, p_n) \\ np_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} \lambda \end{cases}$

$$\Rightarrow \mathbf{P}(X_n = k) \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} e^{-\lambda} \frac{\lambda^k}{k!}$$

• $\forall \epsilon > 0, \mathbf{P}\left(\left|\frac{S_n}{n} - m\right| > \epsilon\right) \leq \frac{\sigma^2}{n\epsilon^2}$

Séries génératrices

• $\mathbf{G}_X(t) = \mathbf{E}(t^X) = \sum_{n=0}^{+\infty} \mathbf{P}(X = n)t^n$

• $\mathbf{G}_{X+Y}(t) = \mathbf{G}_X(t)\mathbf{G}_Y(t)$

• $\mathbf{G}'_X(1) = \mathbf{E}(X)$

• $\mathbf{V}(X) = \mathbf{G}''_X(1) + \mathbf{G}'_X(1) - \mathbf{G}'_X(1)^2$

$X \hookrightarrow$	$\mathcal{B}(P)$	$\mathcal{B}(n, p)$	$\mathcal{G}(p)$	$\mathcal{P}(\lambda)$
---------------------	------------------	---------------------	------------------	------------------------

$\mathbf{G}_X(t) =$	$1 - p + pt$	$(1 - p + pt)^n$	$\frac{p^t}{1 - (1 - p)t}$	$e^{\lambda(t-1)}$
---------------------	--------------	------------------	----------------------------	--------------------

• $\mathbf{G}_{X_1 + \dots + X_N}(t) = \mathbf{G}_N \circ \mathbf{G}_X(t)$

Calcul différentiel

Équations différentielles

• $\begin{cases} (E) : X'(t) = A'(t)X(t) + B(t) \\ (CI) : X(t_0) = X_0 \end{cases}$

admet une unique solution finie

• $\dim \mathcal{S}_H = n$

• Théorème de superposition

• $\mathcal{S}_E = \mathcal{S}_H + X_0$

• Ordre 1 $e^{-A(t)}$, Variation de la constante

• Ordre 2 $e^{\text{membre } P(t)e^{mt}}$

Δ	\mathbb{C}	\mathbb{R}
> 0		$\{\lambda e^{r_1 t} + \mu e^{r_2 t}\}$
< 0	$\{\lambda e^{r_1 t} + \mu e^{r_2 t}\}$	$\{\lambda e^{\alpha t} \cos(\beta t) + \mu e^{\alpha t} \sin(\beta t)\}$ $\{A e^{\alpha t} \cos(\beta t + \varphi)\}$
$= 0$	$\{(\lambda + \mu t)e^{r_0 t}\}$	$\{e^{\alpha t} (\lambda \cosh(\beta t) + \rho \sinh(\beta t))\}$ $\{(\lambda + \mu t)e^{r_0 t}\}$

• Ordre n Solutions sous la forme e^{rt}

• $z = \frac{y}{y_0}$, DSE, Changement de variable

Calcul différentiel


• $f(a + \vec{h}) = f(a) + \sum_{j=1}^p h_j \frac{\partial f}{\partial x_j}(a) + o(\|\vec{h}\|)$

$$\mathcal{D}_{\vec{h}} f = \sum_{j=1}^p h_j \frac{\partial f}{\partial x_j} = df \cdot \vec{h} = (\text{grad } f | \vec{h})$$

• Notation différentielle : $df = \sum_{j=1}^p \frac{\partial f}{\partial x_j} dx_j$

• Chaîne 1 : $(f \circ \varphi)'(t) = \sum_{j=1}^p \frac{\partial f}{\partial x_j}(\varphi(t)) \varphi'_j(t)$

• Chaîne 2 : $\frac{\partial g}{\partial u} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial u} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial u}$

 Matrice Jacobienne $_{\text{mat}_{BC}(df)}$

• Théorème de Schwarz

• Extremum local $\Rightarrow \text{grad } f(a) = 0$

Géométrie

Courbes paramétrées




- 1. Restreindre le domaine d'étude *Périodique, parité*
- 2. Tableau de variations
- 3. Branches infinies
- 4. Tracé
- 5. Points multiples $\begin{cases} x(t_1) = x(t_2) \\ y(t_1) = y(t_2) \end{cases}$

Géométrie

• $\overrightarrow{\text{grad}} f(M_0) \perp \text{tangente en } \mathcal{C} \text{ à } M_0$

• Si point régulier $\overrightarrow{\text{grad}} \neq 0 \Rightarrow \overrightarrow{\text{grad}} \perp \text{Plan tangent}$

• $\overrightarrow{\text{grad}} \perp \text{Lignes de niveau et } \nearrow$


-  : A la limite du programme *A redémontrer*
-  : Hors-programme
-  : Sujet à des difficultés de mémorisation


Bilans

- Bilan de masse $d(\delta m) = m_e$
- Bilans de quantité de mouvement $d(\delta \vec{p}) = \sum \vec{F}$
- Bilans d'énergie $\Delta E = \delta W_{nc} = \mathcal{P}_{nc} dt$

Thermodynamique

Théorique

- Variables primitives U, V, N
 - $\mathcal{S}(U, V, N) = k_B \ln(\Omega)$
 - $dU = TdS - PdV + \mu dN$
 - GP : $u^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$
 -  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ et $C_P = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_P$
- | | $C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$ | $C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma-1}$ | γ |
|------------------|-----------------------------|------------------------------------|---------------|
| Gaz monoatomique | $\frac{3}{2}nR$ | $\frac{5}{2}nR$ | $\frac{5}{3}$ |
| Gaz diatomique | $\frac{5}{2}nR$ | $\frac{7}{2}nR$ | $\frac{7}{5}$ |
- $\mathcal{S} = \mathcal{S}_0 + \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)$
 - GP : $PV = TV \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V} \right)_{U,N} = Nk_B T = nRT$

 GVdW : $\left(P + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - V_i) = Nk_B T$

- PC : $\mathcal{S} = \mathcal{S}_0 + C \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$

Pratique



- 1^{er} principe : $\Delta E = W + Q$
ES : $D_m \Delta(h + e_c + e_p) = \mathcal{P}_{ind} + \mathcal{P}_{th}$
- 2^e principe : $\Delta \mathcal{S} = \mathcal{S}_e + \mathcal{S}_c$
ES : $\Delta \mathcal{S} = \frac{q}{T_{frontiere}} + \mathcal{S}_c$

Isochore	Adiabatique	Monobare	Adiabatique réversible
		$P_i = P_f = P_{ext}$	Isentropique
$W = 0$	$Q = 0$	$\Delta \mathcal{H} = 0$	$\Delta \mathcal{S} = 0$ $PV^\gamma = cste$

- Moments : $x = \frac{a - a_1}{a_2 - a_1}$

Optique

Optique géométrique

-  Newton : $\overline{FO} \times \overline{F'O'} = f f' = -f'^2$
-  Descartes : $\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f'} \Leftrightarrow \frac{f'}{OA'} + \frac{f}{OA} = 1$

Optique ondulatoire

- $n(M) = \frac{c}{v(M)}$
- $\mathcal{E} = K \langle s(M, t) \rangle^2$ Harmonique : $\mathcal{E} = \frac{1}{2} K s_0^2$
- $[AB] = c \times t_{AB}$
- Sphérique : $\varphi(M) = \varphi_0 + \frac{2\pi n}{\lambda_0} z + \frac{\pi n}{\lambda_0} \frac{x^2 + y^2}{R}$

Configuration	Localisation	Nature	Différence de marche	Conditions d'éclairage	Conditions d'observation
Lame d'air	∞	Égale inclinaison	$2n_{air}e \cos(\theta)$	Convergent	Lentille de projection
Coin d'air	Voisinage des miroirs	Égale épaisseur	$2n_{air}e(M) = 2n_{air} \sin(\alpha)x$	Plus de i Parallèle	Miroir dans plan focal

- Diffraction du faisceau gaussien : $\theta = \frac{\lambda}{\sqrt{\pi}w}$

- Longueur de cohérence temporelle : $\delta(M) \leq \frac{\lambda_0^2}{\Delta\lambda}$

Interférences

- Cohérence : $\omega_1 = \omega_2$ et $\vec{E}_{01} \cdot \vec{E}_{02} \neq 0$
- Fresnel : $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + 2\sqrt{\mathcal{E}_1\mathcal{E}_2} \cos(\Delta\varphi)$
- $\delta(M) = [S_2M] - [S_1M]$
- $\Delta\varphi(M) = \frac{2\pi}{\lambda_0} \delta(M)$
- $p = \frac{\delta(M)}{\lambda_0}$
- Contraste : $C = \frac{\mathcal{E}_{max} - \mathcal{E}_{min}}{\mathcal{E}_{max} + \mathcal{E}_{min}}$
- $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{max} \left(1 + C \cos \left(2\pi \frac{x}{i} + \varphi_0 \right) \right)$

Fentes d'Young

- $\delta(M) = n \frac{ax}{D}$
- Critère de visibilité : $|\Delta p_{S \rightarrow S'}| \leq \frac{1}{2}$

Interférences multiples

- $\delta(M) = n(\vec{u}_0 - \vec{u}) \cdot \overrightarrow{A_{m+1}A_m}$
- Formule des réseaux : $\sin(\theta_p) - \sin(\theta_0) = p \frac{\lambda_0}{a}$

Mécanique

Référentiels non galiléens

- $\vec{v}_{\mathcal{R}}(M) = \vec{v}_{\mathcal{R}'}(M) + \vec{v}_e(M, t)$
- $\vec{a}_{\mathcal{R}}(M, t) = \vec{a}_{\mathcal{R}'}(M, t) + \vec{a}_e(M, t) + \vec{a}_C(M, t)$
- $\vec{a}_C(M, t) = 2\vec{\Omega}_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}} \wedge \vec{v}_{\mathcal{R}'}(M)$

Dynamique non galiléenne

- Principe d'inertie *Un corps isolé persévère dans son état*
- Principe de relativité *Invariance de la physique*
- PFD : $m\vec{a}_{\mathcal{R}_{ng}}(M, t) = \vec{F} - m\vec{e}_e - m\vec{a}_C$
- $\left(\frac{d\mathcal{L}_{\mathcal{R}_{ng}}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_{ng}} = \vec{M}_{\vec{F}} + \vec{M}_{\vec{F}_{ie}} + \vec{M}_{\vec{F}_{iC}}$
- $\frac{d(E_{C, \mathcal{R}_{ng}})}{dt} = \mathcal{P}_{\vec{F}, \mathcal{R}_{ng}} + \mathcal{P}_{\vec{F}_{ie}, \mathcal{R}_{ng}} + \mathcal{P}_{\vec{F}_{iC}, \mathcal{R}_{ng}}$

Véhicules à roue

- $\vec{v}_{g,r/s}(t) = \vec{v}_{\mathcal{R}}(I \in Roue, t) - \vec{v}_{\mathcal{R}}(I \in Sol, t)$
- $\vec{v}_g \neq 0 \Rightarrow \left\| \vec{R}_T \right\| = f \left\| \vec{R}_N \right\|$
- $\vec{v}_g = 0$ tq $\left\| \vec{R}_T \right\| \leq f_s \left\| \vec{R}_N \right\|$

Forces centrales

- Force centrale *Mouvement dans un plan $\perp \vec{C}$*
 $\vec{\mathcal{L}}_O = \vec{OM} \wedge \vec{p} = m\vec{C}, r^2\dot{\theta} = \mathcal{C}, \frac{dA}{dt} = \frac{r^2\dot{\theta}}{2} = \frac{\mathcal{C}}{2}$
- Champ conservatif
 $E_m = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 + \frac{m\mathcal{C}^2}{2r^2} + E_p(r) = E_0$
- Newtonien *PFD*

$\frac{T^2}{r_0^3}$	$\vec{v} = r_0\omega\vec{u}_\theta$	E_c	E_p	E_m	$\vec{\mathcal{L}}_O$
$\frac{4\pi^2m}{K}$	$\sqrt{\frac{K}{mr_0}}\vec{u}_\theta$	$\frac{K}{2r_0}$	$-\frac{K}{r_0}$	$-\frac{K}{2r_0}$	$m\sqrt{\frac{Kr_0}{m}}\vec{u}_z$

Ondes

Ondes unidimensionnelles

- Hooke : $\sigma = \frac{f}{S} = E\varepsilon \frac{\Delta l}{l_0}$
- D'Alembert : $\Delta y = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$
- Grandeurs couplées $A \times B = \mathcal{P}$
- Impédance caractéristique : $Z_c = \frac{\text{Cause}}{\text{Conséquence}}$
- OPPH : $y(M, t) = y_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \overrightarrow{OM})$
- Onde stationnaire : $y(x, t) = f(x)g(t)$
- $R = \left| \frac{\mathcal{P}_r(x=0)}{\mathcal{P}_i(x=0)} \right|$

Dispersion

- $v_\varphi = \frac{\omega}{\text{Re}(\underline{k})(\omega)}$
- $v_\varphi(\omega \text{ ou } \text{Re}(\underline{k})) \Rightarrow$ Dispersion
- $\text{Im}(\underline{k}) \neq 0 \Rightarrow$ Absorption
- $v_g = \left(\frac{\partial \omega}{\partial k} \right)_{k_0}$
- $v_g(\omega \text{ ou } \text{Re}(\underline{k})) \Rightarrow$ Étalement du paquet d'ondes

Diffraction

- $\underline{t}(P) = \frac{E(P_+)}{E_0(P_+)} \text{ Fonction de transparence}$

- Plan de Fourier $\rho_{\text{plan focal}}$
- Fourier : $\underline{t}(x) = \sum_n \underline{t}_n e^{-2i\pi\sigma x}$ Tache à $x_n = \lambda_0 f' \sigma_n$
- Onde propagative : $\lambda_0 \leq \frac{1}{\sigma_0}$

Ondes dans les fluides

- Équations fondamentales
 1. Euler
 2. Conservation de la matière $\frac{\partial \mu}{\partial t} + \text{div}(\mu \vec{v}) = 0$
 3. Eq thermodynamique $\mu = \mu_0 \chi_{SP1}$
- $d\mathcal{P} = \vec{\Pi}(M, t) \cdot \vec{n} dS_{\vec{\Pi} = p_1 \vec{v}}$
- $I = 10 \log \left(\frac{\langle \vec{\Pi} \rangle_t}{I_{ref}} \right)$

Propagation dans les conducteurs

- $\frac{\partial^2 n_1}{\partial t^2} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial n_1}{\partial t} + \frac{e^2 n_{e0}}{m \epsilon_0} n_1 = 0$
Maxwell Gauss, Charge, Mouvement
- $\vec{j}_1 = \frac{\gamma_0}{1 + i\omega\tau} \vec{E}_1$
- Effet de peau $\omega\tau \ll 1 : \Delta \vec{E}_1 = \mu_0 \gamma_0 \frac{\partial \vec{E}_1}{\partial t}$
→ Onde évanescence

Diffusion

Diffusion de particules

- Flux : $d\phi = \frac{\delta N^2}{dt} = \vec{j}(P, t) \cdot \vec{n} dS$
- Green-Ostrogradsky : $d\phi_s = \iiint_{M \in V} \text{div} \vec{j}(M, t) d\tau = \iint_{P \in S} \vec{j}(P, t) \cdot \vec{n}_{ext} dS$
- Loi de Fick : $\vec{j}(M, t) = -D \overrightarrow{\text{grad}} n(M, t)$
- Équation de diffusion : $\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n$

Diffusion thermique

- $\vec{j}_{th} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$

- Chaleur : $\frac{\partial T}{\partial t}(M, t) = D_{th} \Delta T(M, t)$
- Loi de Newton : $\phi_{th} = kS(T_S - T_F)$
- Résistance : $R_{th} = \frac{T_1 - T_2}{\phi_{th1 \rightarrow 2}}$

Rayonnement

- Planck : $u(\nu) = \frac{8\pi h \nu^2}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$
- Boltzmann : $\mathcal{P} = \frac{dE}{dt} = \sigma S T^4$
- Wien : $\lambda_m T = 2,898 \times 10^{-3} \text{ m.K}$

Mécanique des fluides

Cinématique des fluides

- d particulaire : $\vec{a} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v}$
- $D_m = \iint_S \vec{j}_m \cdot \vec{n} dS$
- $D_V = \iint_S \vec{v} \cdot \vec{n} dS$
- Conservation de la masse
 $\frac{\partial \mu}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_m = 0$ ou $\frac{D\mu}{Dt} + \mu \text{div} \vec{v} = 0$
- Écoulement stationnaire $\text{div}(\mu \vec{v}) = 0 \Rightarrow D_m = 0$
- Écoulement incompressible $\text{div}(\vec{v}) = 0 \Rightarrow D_v = 0$
- CL : $(\vec{v}(P, t) - \vec{v}_{\text{Paroi}}) \cdot \vec{n} = 0$
- Écoulement tourbillonnaire $\text{div} \vec{\omega} = 0$
 $dC = \vec{v} \cdot d\vec{l} = (\vec{\omega} \cdot \overrightarrow{\text{rot}} \vec{v}) \cdot \vec{n} dS$
 $\vec{\Omega} = \frac{1}{2} \vec{\omega} = \frac{1}{2} \overrightarrow{\text{rot}} \vec{v}$ est la vitesse de rotation
- Stokes : $\iint_{P \in S} (\overrightarrow{\text{rot}} \vec{v}) \cdot \vec{n} dS = \oint_{M \in \Gamma} \vec{v} \cdot d\vec{l}$
- Écoulement irrotationnel $\overrightarrow{\text{rot}} \vec{v} = \vec{0} : \vec{v} = \text{grad} \phi$

Forces dans les fluides

- Forces volumiques : $d\vec{F} = \vec{f} d\tau_{\mu} \vec{g} d\tau$,
- Forces surfaciques : $d\vec{F}_{ext \rightarrow int} = (\vec{\tau}_n + \vec{\tau}_t) dS_M$
- $d\vec{F}_p = \vec{\tau}_n = -p \vec{n} dS$
 \sim volumique : $\vec{f}_p = -\text{grad} p$
- Loi de Newton : $d\vec{F}_t(y, t) = \eta \frac{\partial v_x}{\partial y} dS \vec{u}_x$
 \sim volumique : $\vec{f}_{visc} = \eta \Delta \vec{v}$
- $\mathcal{R}_e = \frac{\text{Convection}}{\text{Diffusion}} = \frac{\mu U L}{\eta}$
- Couche limite : $\delta = \frac{L}{\sqrt{\mathcal{R}_e}}$

- CL Dynamique : $\eta_1 \frac{\partial v_{1x}}{\partial y} = \eta_2 \frac{\partial v_{2x}}{\partial y}$
- Frottements : $\vec{F} = -\frac{1}{2} C_x(\mathcal{R}_e) \mu S V \vec{V}$
 $\mathcal{R}_e < 1 : \vec{F} = -\alpha \eta L \vec{V}$
 $\mathcal{R}_e \geq 10^3 \Rightarrow C_x$ indépendant de \mathcal{R}_e
- Écoulements laminaires $\mathcal{R}_e \leq \mathcal{R}_{ec}$ et turbulents $\mathcal{R}_e \geq \mathcal{R}_{ec}$

Tension superficielle

- $\vec{F}_{1 \rightarrow 2} = \gamma_{12} L \vec{n}$
- $\delta W = \gamma_{12} dS$
- Laplace : $p_{int} - p_{ext} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$
- Jurin : $h_J = \frac{2(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\mu g r} = \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{\mu g r}$
- $l_c = \sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\mu g}}$

Dynamique des fluides

- Navier-Stokes
 $\mu \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v} \right) = \vec{f}_{vol} - \text{grad} p + \eta \Delta \vec{v}$
- Euler *Fluides parfaits*
 $\mu \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v} \right) = -\text{grad} p + \vec{f}_{vol}$

Statique des fluides

- $\vec{0} = -\text{grad} p + \vec{f}_{vol}$
- Bernoulli : $\frac{p}{\mu} + \frac{v^2}{2} + gz = cste$

Electromagnétisme

Électrostatique

- $\vec{F}_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r_{12}^2} \vec{u}_{1 \rightarrow 2}$
- Gauss : $\phi_{\vec{E}} = \oiint_{P \in S} \vec{E}(P) \cdot \vec{n}_{ext} dS = \frac{Q_{int}}{\epsilon_0}$
- $V(M) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} + cste$ et $\vec{E} = -\text{grad} V$
- Maxwell-Gauss : $\text{div} \vec{E}(M) = \frac{\rho(M)}{\epsilon_0}$
- Maxwell-Faraday : $\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = \vec{0}$
- Poisson : $\Delta V + \frac{\rho}{\epsilon_0} = 0$

- Laplace *Vide de charges* : $\Delta V = 0$
- $U_{elec} = \iiint_{\Omega} \frac{1}{2} \epsilon_0 \|\vec{E}(M)\|^2 d\tau$
- $\vec{P} = \sum_i q_i \vec{OA}_i$ et $V(M) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\vec{P} \cdot \vec{OM}}{4\pi\epsilon_0 r^3}$
- $\vec{F} = (\vec{p} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{E}$ et $\mathcal{M}(O) = \vec{p} \wedge \vec{E}(M)$
- $E_{pint} = -\vec{p} \cdot \vec{E}(M)$

Équation	Statique	Dynamique	Forme intégrale
Maxwell-Faraday	$\star \quad \vec{\text{rot}} \vec{E} = \vec{0}$	$\vec{\text{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$	$\oint_{\Gamma} \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{d\phi_{\vec{B}}}{dt}$
Maxwell-Gauss	$\text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$		$\oiint_S \vec{E} \cdot \vec{n}_{ext} = \frac{Q_{int}}{\epsilon_0}$
Maxwell-Thomson	$\text{div} \vec{B} = 0$		$\oiint_S \vec{B} \cdot \vec{n}_{ext} dS = 0$
Maxwell-Ampère	$\star \quad \vec{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$	$\vec{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$	$\oint_{\Gamma} \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_0 I_{enclace}^{alg} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{d\phi_{\vec{B}}}{dt}$

Magnétostatique

- Conservation de la charge
 $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\vec{j}) = 0$
- $\vec{F} = q \left(\vec{E}(M) + \vec{v} \wedge \vec{B}(M) \right)$
- Maxwell-Ampère : $\vec{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \vec{j}(M)$
- Maxwell-Thomson : $\text{div} \vec{B} = 0$
- Ampère : $\oint_{\Gamma} \vec{B}(M) \cdot d\vec{l} = \mu_0 I_{enclace}^{alg}$
- $\vec{\mu} = IS\vec{n} = \gamma \mathcal{L}_{\text{Rapport gyromagnétique}}$
- $\vec{F} = (\vec{\mu} \cdot \text{grad}) \vec{B}_{ext}(M)$ et $\vec{\mathcal{M}} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_{ext}(M)$
- $E_{pint} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{ext}(M)$

	Symétrie	Antisymétrie
\vec{E}	\in	\perp
\vec{B}	\perp	\in

Conduction

- $\vec{j} = \gamma \vec{E}$
ou $\vec{j} = \gamma \vec{E} + \frac{q\tau}{m} \vec{j} \wedge \vec{B}_0 = \gamma \left(\vec{E} + \frac{1}{nq} \vec{j} \wedge \vec{B}_0 \right)$
- $\vec{F}_{col} = -\frac{m}{\tau} \vec{v}$
- $d\vec{F}_{Laplace} = (\vec{j} \wedge \vec{B}) d\tau = Id\vec{l} \wedge \vec{B}$

Équations de Maxwell

- $\mu_0 \epsilon_0 c^2 = 1$
- $c\vec{B} = \vec{e}_x \wedge \vec{E}_{Ondes planes}$

- $\frac{\partial u_{em}}{\partial t} + \text{div} \vec{\Pi}(M, t) = 0$ $\vec{\Pi}(M, t) = \vec{E} \wedge \frac{1}{\mu_0} \vec{B}$
- ARQS : $\tau \gg \frac{L}{c}$

Plasma

- $\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{2n_e e^2}}$
- $\omega_P = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m \epsilon_0}}$
- Propagation d'ondes dans un plasma
 - Maxwell
 - Conservation de la charge
 - Équation du mouvement des e^-
- $\frac{\partial \vec{j}_1}{\partial t} = \frac{n_e e^2}{m} \vec{E}_1 = \epsilon_0 \omega_P^2 \vec{E}_1$
Maxwell-Gauss, Charge, Mouvement
- Zone de transparence d'opacité $\omega > \omega_P$

Induction

- | Induction | Champ magnétique | Conducteur |
|-----------|------------------------|------------|
| Neumann | Variable dans le temps | Immobile |
| Lorentz | Stationnaire | Mobile |
- Lenz Conséquences opposées aux causes
 - $e_{ind} = \oint_C \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{d\phi_{\vec{B}}}{dt}$
 - $\phi_{propre} = Li(t)$ et $\phi_{1 \rightarrow 2} = Mi_1(t)$
 - Couplage électromécanique : $\mathcal{P}_L + e_{ind} i_{AB} = 0$

Mécanique quantique

Généralités

- $E = h\nu = \frac{\hbar \omega}{h\nu} = \frac{h}{\lambda_{dB}}$
- $\vec{p} = \hbar \vec{k} = \frac{h}{\lambda_{dB}}$
- $dP = |\psi|^2 d\tau$
- $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V\psi$

- $\frac{\partial |\psi|^2}{\partial t} + \text{div}(\vec{J}) = 0$
- Etat stationnaire : $\psi(x, t) = \varphi(x)f(t)$ $\varphi(x)$ et $f(t)$ de \mathbb{C}
- $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} + V(x)\varphi(x) = E\varphi(x)$ Indépendant de t
- Heisenberg : $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$ et $\Delta t \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$
- Action \mathcal{S} Homogène à des J.s

Particule libre

- $v_\varphi = \frac{\hbar k}{2m}$
- $v_g = \frac{\hbar k_0}{m}$

Particule dans un potentiel




- Marche, puits et barrières

Etat	Particule	E
Diffusion	Délocalisée	Non quantifiée
Lié	Confinée	Quantifiée

- Effet Tunnel ΔE pendant $\Delta t \Rightarrow$ Accès aux zones interdites

Laser

- Absorption, émissions spontanées et induites
- Pompage optique $N_2 > N_1$ en passant par E_3
- Non évolution d'un oscillateur $\underline{HF} = 1$


-  : A la limite du programme *A redémontrer*
-  : Hors-programme
-  : Sujet à des difficultés de mémorisation

Thermodynamique


Transformations

- $Z_m = \frac{Z(T, P, n_j)}{\sum_j n_j}$
- $\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$
- Euler : $Z = \sum_i n_i \bar{Z}_i$
- $\Delta_r Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T, P}$
- $\Delta_r Z = \sum_i \nu_i \bar{Z}_i$
- Loi de Hess
 $(R) = \sum_i \lambda_i (R_i) \Rightarrow \Delta_r Z^\circ_R = \sum_i \lambda_i \Delta_r Z^\circ_{R_i}$

Premier principe

- $\Delta U = W + Q$
- $C_P = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_P$ et $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$
- $\Delta \mathcal{H} = Q_p = n \Delta_{transf} \mathcal{H}^\circ_i$
- GP : $\bar{\mathcal{H}}_{mi} = \mathcal{H}^\circ_{mi}(T)$
- Mélange idéal : $\bar{\mathcal{H}}_{mi} = \mathcal{H}^*_{mi}(T, P) \simeq \mathcal{H}^\circ_{mi}(T)$
- $\Delta_r \mathcal{H}^\circ = \Delta_r U^\circ + \left(\sum_i \nu_i \right) RT_{0GP}$
- Etat de référence
Etat d'agrégation standard le plus stable à T
- $\Delta_r \mathcal{H}^\circ(T_0) = \sum_i \nu_i \Delta_f \mathcal{H}_i(T_0)$
-  Loi de Kirchhoff
 $\frac{d\Delta_r \mathcal{H}^\circ(T)}{dT} = \sum_i \nu_i C^\circ_{Pmi}(T) = \Delta_r C^\circ_P(T)$
- Ellingham : Pas d'influence de T
- Van't Hoff : $\frac{d \ln(K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r \mathcal{H}^\circ}{RT^2}$

Second principe

- $\Delta \mathcal{S} = \mathcal{S}_e + \mathcal{S}_c$
- $\mathcal{S} = k_B \ln(\Omega)$
- Nernst : $\mathcal{S} \xrightarrow{T \rightarrow 0K} 0$
- $\mathcal{G} = \mathcal{H} - T\mathcal{S}$
- $dU = Td\mathcal{S} - PdV$
- $d\mathcal{G} = VdP - \mathcal{S}dT$
- Corps pur : $\left(\frac{\partial \mathcal{S}_m}{\partial T} \right)_P = \frac{C_{Pm}}{T}$
- Changement d'état d'un corps pur
 $\Delta \mathcal{S} = \frac{\xi \Delta_{1 \rightarrow 2} \mathcal{H}^\circ}{T^\circ_{1 \rightarrow 2}}$
- $\Delta_r \mathcal{S}^\circ$ augmente avec $\sum_{gaz} \nu_i$
-  $\frac{d \left(\frac{\Delta_r \mathcal{G}^\circ(T)}{T} \right)}{dT} = - \frac{\Delta_r \mathcal{H}^\circ(T)}{T^2}$
- $K^\circ(T) = \exp \left(- \frac{\Delta_r \mathcal{G}^\circ(T)}{RT} \right)$

Potentiel chimique

- $\mu_{i(\varphi)} = \bar{\mathcal{G}}_{i(\varphi)} = \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial n_{i(\varphi)}} \right)_{T, P, n_{j \neq i(\varphi)}}$
- $d\mathcal{G} = -\mathcal{S}dT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$
- $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -\bar{\mathcal{S}}_i$ et $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \bar{V}_i$
- Gibbs Duheim :
 $T \text{ et } P \text{ cste } \sum_i n_i d\mu_i = 0 \Rightarrow \sum_i x_i d\mu_i = 0$
- Gibbs-Helmholtz : $\left(\frac{d \left(\frac{\partial \mu_i}{T} \right)}{dT} \right)_{P, n_j} = - \frac{\bar{\mathcal{H}}_i}{T^2}$
- $\mu_{i(\varphi)} = \mu_{i(\varphi)}^\circ + RT \ln(a_{i(\varphi)}^\circ)$
- $a_{i,rel} = \gamma_i \times a_{i,idal}$

Evolution de systèmes

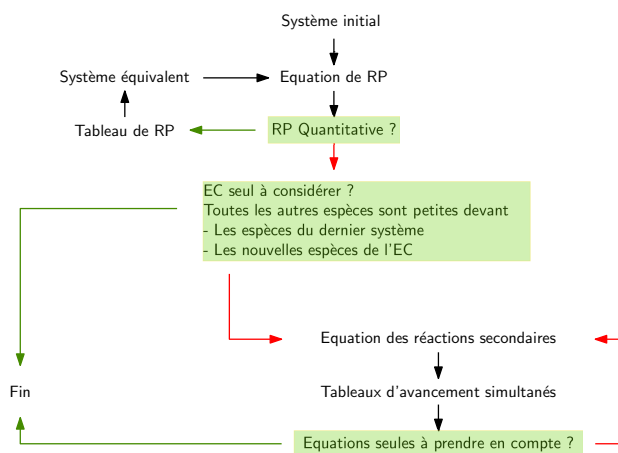
- $\delta S_c = \frac{Ad\xi}{T}$
- $\mathcal{A} = -\Delta_r G$
- $\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln(Q_r) = RT \ln\left(\frac{K^\circ(T)}{Q_r}\right)$
 $\Rightarrow \mathcal{A} = 0 \Leftrightarrow K^\circ(T) = Q_r = \prod_i a_i^{\vartheta_i}$
- $\mathcal{V} = X_{T,P,x_i} - R_{ind} RGW, \sum_\varphi$

Changement d'état du corps pur

- $n\mathcal{L}_{1\rightarrow 2} = \Delta \mathcal{H}$
- $\Delta S = \frac{n\mathcal{L}_{1\rightarrow 2}}{T_{1\rightarrow 2}} \Rightarrow \Delta G = 0$
- $\mu_1^*(T_{1\rightarrow 2}, P) = \mu_2^*(T_{1\rightarrow 2}, P)$
- ✎ Clapeyron : $\mathcal{L}_{1\rightarrow 2} = T(V_{m2} - V_{m1}) \frac{dP}{dT}$

Chimie inorganique

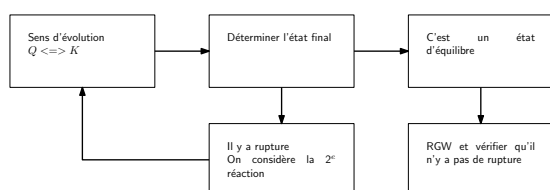
Chimie des solutions



Plusieurs équilibres

• Réactions simultanées

Homogène	Hétérogène	$\begin{cases} Q_{r1} = Q_{r2} \\ K_1^\circ(T) \neq K_2^\circ(T) \end{cases}$	Autre
Simultanés	Successifs	$Q_i = K_i \text{ pour deux } i$	\emptyset



Déplacement d'équilibre

- On exprime Q_{rEP} , quotient réactionnel dans l'état perturbé, et on le compare à $K^\circ(T)$

Cinétique

- $r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\vartheta_i} \frac{d[A_i]}{dt} = \frac{1}{\vartheta'_i} \frac{d[A'_i]}{dt}$
- $v = \epsilon \frac{d[A_i]}{dt} \Rightarrow r = \frac{1}{\vartheta'_i} v_f(B'_i) = \frac{1}{\vartheta_i} v_d(B_i)$
- $v = k \prod_{i=1}^n (A_i)^{\alpha_i}$ Loi de vitesse

✎ Arrhénius : $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

- AEQS, AECD $\frac{d[I]}{dt} \approx 0$

✎ Réacteurs ouverts

$$\frac{dn_i}{dt} = F_{ei} + \vartheta_i V r - F_{si}$$

$$\Rightarrow r = -\frac{1}{\vartheta_i V} (Q_{ei} \times [i]_e - Q_{si} \times [i]_s)$$

Électrochimie

Oxydoréduction

- $O_x + \vartheta_e e^- \rightleftharpoons R_{ed}$
- $e = e^\circ(T) - \frac{RT}{\vartheta_e \mathcal{F}} \ln(Q_r)$
- $\Delta_{\frac{1}{2}} \mathcal{G}^\circ = \sum_i \vartheta_i \Delta_f \mathcal{G}^\circ_i = -\vartheta_e \mathcal{F} E^\circ_{Ox/Red}$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{\vartheta_e \mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{ox}^{\vartheta_{ox}} \prod_i a_{Ai}^{\vartheta_i}}{a_{red}^{\vartheta_{red}} \prod_i a_{A'i}^{\vartheta'_i}} \right)$$

Forts		Faibles		Ampholyte
Acides	Bases	Acides	Bases	
Réaction quantitative : $x \simeq C_0$		$C_0 - x \simeq C_0$ si $K_{a/b} \ll 1$		$K_{a1}K_{a2}$
$pH = -\log C_0$	$pH = 14 + \log C_0$	$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_0)$	$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_0)$	$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$

Diagrammes courant-potentiel

- $v_{O_x} = \frac{1}{\vartheta_e \mathcal{F} S} i_a$ $j_c = \frac{i_c}{S}$ et $dq = \mathcal{F} dn_e$
- Surtension : $\eta(i) = E(i) - E_{th}$
- Limitation par la diffusion *Fick*
 \Rightarrow Mur du solvant *Pas de limite*
- Potentiel mixte $\begin{cases} E_m = E_c = E_a \\ i_c = -i_a \end{cases}$ *A l'abandon*
- $v_{cor} = \frac{de}{dt} = \frac{i_{cor} M(M)}{\vartheta_e \mathcal{F} S \rho(M)}$

- Aération différentielle
- Passivation

Convertisseurs

	Anode	Cathode
Pile	\ominus	\oplus
Électrolyseur	\oplus	\ominus

- $U = (E_{tha} - E_{thc}) + (\eta_a(i) - \eta_c(i)) + Ri$
- $\rho_F = \frac{i_{utile}}{i} = \frac{n_{rel}}{n_{thorique}}$

Binaires

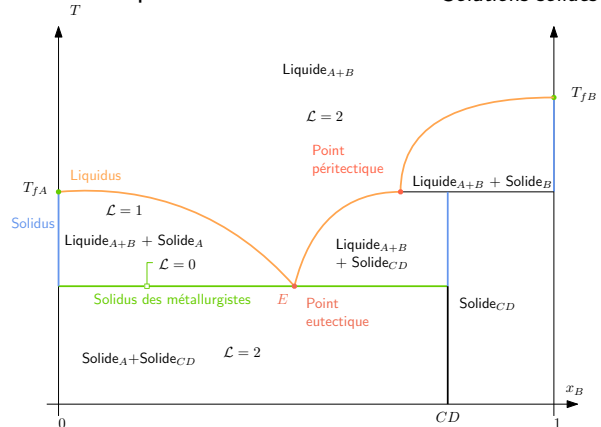
Liquide vapeur

- On trace $T \left(X_B = \frac{n_B}{n_{tot}} \right)$
- $(X_B - x_b^g)n^g = (x_b^l - X_B)n^l$ *Ou graphique*
- Liquides miscibles
 - Idéal : 1 fuseau
 - Non idéal : 2 fuseaux *Homoazéotrope*
- Liquides non miscibles *Hétéroazéotrope*
- Liquides partiellement miscibles *Lapin - Démixtion*

Solide-Liquide

- Solidus et Liquidus

- Composé à fusion congruente *Composé défini de A et de B*
- Solides partiellement miscibles *Solutions solides*



Chimie quantique

Orbitales atomiques

- Dégénérés \Rightarrow Même E
- Énergie quantifiée : $E_n = -\frac{R_y}{n^2} H$
- On recherche $\psi = R(r)Y(\theta, \varphi)$
- On caractérise ψ par (n, l, m_l)
- Spin quantifié de l' e^- : $m_s = \pm \frac{1}{2}$
- Polyélectronique $\Rightarrow \psi = \sum c_i \chi_i$
- Pauli $(n, l, m_l, m_s) \neq$
- Klechkowsky *Remplissage par $n + l \nearrow$*
- Hund *Spins opposés*
- Spin total $\neq 0 \Rightarrow$ Paramagnétique

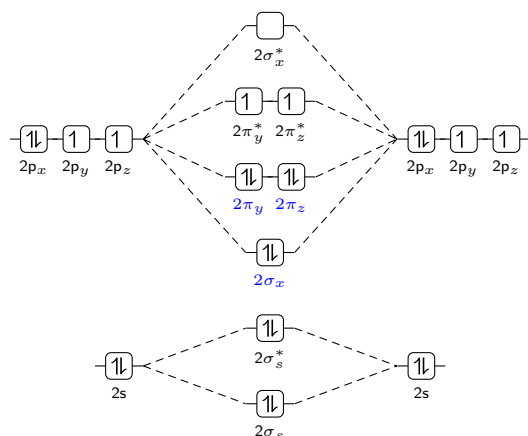
Interaction de 2 orbitales

- Orbitale liante *Stabilisée*
- Orbitale antiliante *Destabilisée*
- $i = \frac{n' - n^*}{2}$ *Indice de liaison*
- Interaction des OA de symétries compatibles
Recouvrement axial σ ou latéral π

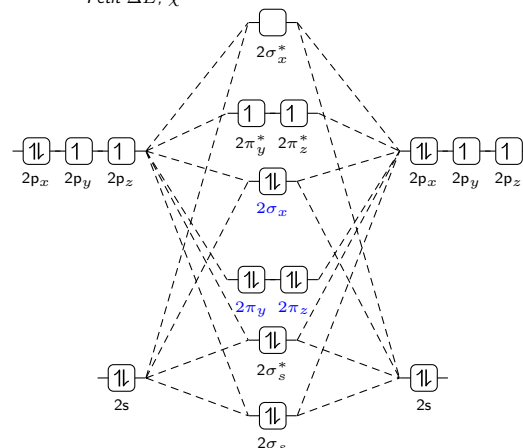
Méthode des fragments

- On découpe la molécule en fragments
Interaction : Symétries compatibles et E proche
- Règle de la HO *Géométrie adoptée pour E_{HO} minimale*

Non corrélé $\Delta E, \chi$



Corrélié $\Delta E, \chi$



Chimie organique

Résonance

- Système conjugué $\text{Plan et OA de recouvrement latéral}$
 - $\pi\sigma\pi, \pi\sigma n, \pi\sigma v, n\sigma v$
 - Bathochrome
- Conjugaison $\Rightarrow E_{BV} - E_{HO} \searrow \Rightarrow \lambda_{max} \nearrow$

Effets électroniques

- $\Delta\chi \Rightarrow$ Effet inductif
- Effet mésomère
- Hyperconjugaison $\text{Interaction } \pi \Rightarrow \text{Alcane} = \text{Effet donneur}$
- Base conjuguée stabilisée \Rightarrow Acide fort

Réactivité

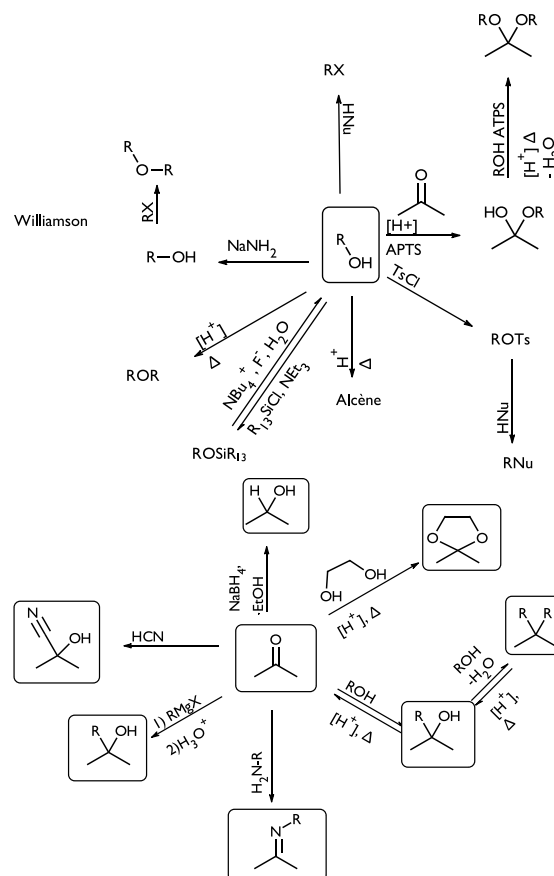
- Énergie d'activation
- Postulat de Hammond $E \Rightarrow \text{Structure} =$
- Contrôle cinétique $\prod [A_i]^{\alpha_i} = \prod k_{A_i}^{\alpha_i}, \text{ Stabilité max}$
- Contrôle thermodynamique $\prod [A_i]^{\alpha_i} = \prod K_{A_i}^{\alpha_i}, E_{pa} \text{ min}$

Fukui

$$\text{Stabilité} \propto \frac{S^2}{\Delta E}$$

\Rightarrow Interaction principale $\text{HO-BV de } \Delta E \text{ min}$

Lewis	Dur	Mou
Acide	Accepteur $\searrow, \neq \text{polarisable}, \oplus \nearrow$ BV Contractée d'énergie élevée	Accepteur $\nearrow, \text{polarisable}, \oplus \searrow$ BV Diffuse de basse énergie
Base	Donneur $\searrow, \neq \text{polarisable}, \chi \nearrow$ HO Contractée de basse énergie	Donneur $\nearrow, \text{polarisable}, \chi \searrow$ HO Diffuse d'énergie élevée



- Copolymères *Différentes unités*
- $\overline{DP}_n = \sum_i^\infty ix_i$
- $I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{\overline{DP}_w}{\overline{DP}_n}$ *Polymolécularité*

- Cristallins, amorphes, semi-cristallins
- Thermoplastiques, Thermodurs, Élastomères
- Transition vitreuse
- Diagramme de traction

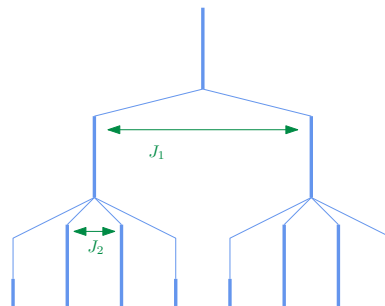
Cristallographie

Population	Z	Motifs en propre	
Coordinnence	$[x]$	Voisins	
Compacité	C	Taux d'occupation	$C = \frac{Z \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$
Masses volumique	ρ		$\rho = \frac{Z \times \frac{M}{N_A}}{a^3}$

- Cristal *Covalent, ionique, métallique, moléculaire*
- Sites interstitiel *Tétraédriques, octaédriques*
- Alliages *Insertion ou substitution*

Spectroscopie

- $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$
- $\delta = \frac{\nu_0}{\nu - \nu_{ref}}$
- Ecrantage *Blindage -Densité e⁻ ↗ ⇒ δ ↘*
- Équivalence chimique et magnétique *+ Même J*
- $J_{cis} = 6 - 12\text{Hz}$ $J_{trans} = 12 - 18\text{Hz}$



II Maths

1 Généralités

1.1 Généralités

DEF: Une **suite** est une application de \mathbb{N} dans E

On note $u \begin{cases} \mathbb{N} & \rightarrow & E \\ n & \rightarrow & u(n) \end{cases}$ et $u_n = u(n)$. La suite obtenue est $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$

u_n est le terme d'indice n de la suite

Ne pas confondre avec $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$

— On note $E^{\mathbb{N}}$ l'ensemble des suites à valeurs dans E

1.2 Caractère borné et limite

Définition

- $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ est **bornée** si
 $\exists M \in \mathbb{R}, \forall n \in \mathbb{N}, |u_n| \leq M$
- $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ **tend vers** $l \in E$ si
 $\forall \epsilon > 0, \exists n_0 \in \mathbb{N}, \forall n \leq n_0, |u_n - l| \leq \epsilon$
 On note $u_n \longrightarrow l$ ou $\lim u_n = l$
 Δ n_0 dépend de ϵ

1.3 Propriétés

Propriétés

- Si une suite converge, elle est bornée
 Δ Inégalité triangulaire appliquée à la définition de convergence
- Si une limite existe, elle est unique
 Δ On suppose l'existence de deux limites et on montre $|l - l'| \leq \epsilon, \forall \epsilon > 0$
- Opérations sur les limites
 - Somme
 - Produit
 Δ On montre $u_n v_n - ll' \longrightarrow 0$ en appliquant l'inégalité triangulaire avec $\pm u_n l'$
 - Inverse
 Δ On montre que u_n ne s'annule pas puis qu'une suite à partir de n_0 admet $\frac{1}{l}$ comme limite

— Quotient

⚠ Corollaire de ce qui précède

$$u_n \longrightarrow l \Rightarrow f(u_n) \longrightarrow f(l)$$

⚠ On combine les définitions de la continuité en l et de la convergence de u_n

1.4 Suites extraites

Soient $(u_n)_{n \in \mathbb{N}} \in E^{\mathbb{N}}$ est une suite et $\varphi : \mathbb{N} \rightarrow \mathbb{N}$ est une fonction strictement croissante
 $v = u \circ \varphi : \mathbb{N} \rightarrow E$ est une suite dite **extraite**_{Sous-suite} de $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ notée $(u_{\varphi(n)})_{n \in \mathbb{N}}$

— Si $u_n \longrightarrow l$ alors ses suites extraites aussi

⚠ Récurrence sur $\varphi(n) \geq n \Rightarrow \varphi(n) \geq n \geq n_0$ puis définition

— Si il existe deux suites extraites convergeant vers des limites différentes alors la suite diverge

⚠ Corollaire

— Si u_{2n} et u_{2n+1} convergent vers la même limite alors u_n aussi

⚠ On considère $n_0 = \max\{2n_1, 2n_2 + 1\}$

— Une sous-sous-suite est une sous-suite

⚠ On revient la définition en considérant $\varphi \circ \psi$ strictement croissante

2 Suites réelles

2.1 Généralités

— Une suite est **croissante** si $\forall (n, p) \in \mathbb{N}^2, n \leq p, u_n \leq u_p \Leftrightarrow \forall n \in \mathbb{N}, u_n \leq u_{n+1}$

— Une suite tend vers l'infini si $\forall A \in \mathbb{R}, \exists n_0 \in \mathbb{N}, \forall n \geq n_0, u_n \geq A$

⚠ On dit que la suite admet l'infini comme limite mais elle est **divergente**

— Une suite réelle croissante

— Est majorée et converge

— Diverge vers l'infini

⚠ Disjonction de cas sur le caractère majoré de l'ensemble $\{u_n, n \in \mathbb{N}\}$

Théorème de Bolzano-Weierstrass

Toute suite bornée admet une sous-suite convergente

Se retient avec les bons hommes au cinéma

On passe par un lemme : Toute suite réelle admet une suite réelle extraite monotone

— On fait une disjonction de cas sur le caractère infini de $\{n \in \mathbb{N}, \forall p \geq n, u_p \geq u_n\}$

⚠ On choisit des indices ordonnés vérifiant la monotonie

Théorème des gendarmes

$$\text{Si } u_n \leq v_n \leq g_n : \begin{cases} u_n \longrightarrow l \\ w_n \longrightarrow l \end{cases} \Rightarrow v_n \longrightarrow l$$

On repasse aux définitions de convergence et on travaille pour $n \geq \max(n_1, n_2)$



- $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ croissante
- $(v_n)_{n \in \mathbb{N}}$ décroissante
- $u_n - v_n \longrightarrow 0$

$(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ et $(v_n)_{n \in \mathbb{N}}$ sont **adjacentes** et tendent vers la même limite tel $u_n \leq l \leq v_n, \forall n \in \mathbb{N}$

On étudie $v_n - u_n$ et on montre sa décroissance, limite et positivité

**2.3 Densité**

- On dit que A , partie de \mathbb{R} est dense dans \mathbb{R} si $\forall (\alpha, \beta) \in \mathbb{R}^2, \alpha < \beta \Rightarrow]\alpha, \beta[\cap A \neq \emptyset$

- \mathbb{Q} est dense dans \mathbb{R}

En choisissant deux éléments de \mathbb{R}

– On élimine le cas où 0 est dans l'intervalle pour se restreindre à \mathbb{R}_+

– On divise les réels en petits segments de taille inférieure à la différence des deux éléments et on montre qu'un rationnel s'y trouve

- A dense dans $\mathbb{R} \Leftrightarrow$ Tout réel est limite d'une suite à valeurs dans A

Par double implication

– \Rightarrow On construit la suite en choisissant des valeurs tendant vers x avec $\epsilon - \frac{1}{n}$

– \Leftarrow On choisit la définition de convergence pour placer la suite dans l'intervalle

- Autres ensembles denses dans \mathbb{R}

– $\mathbb{R} \setminus \mathbb{Q}$

– Les décimaux

– Les diadiques de la forme $\frac{p}{2^n}$

3 Suites complexes

$$z_n = x_n + iy_n \longrightarrow l = a + ib \Leftrightarrow \begin{cases} x_n \longrightarrow a \\ y_n \longrightarrow b \end{cases}$$

L'infériorité des modules de la partie réelle _{imaginaires} au complexe permet de résoudre un sens par inégalités dans la définition de convergence

Bolzano-Weierstrass complexe

Toute suite complexe bornée admet une sous-suite convergente

– On applique Bolzano-Weierstrass à la suite des parties réelles

– B.W à la suite extraite avec la même fonction de la suite des parties imaginaires



4 Relations de comparaison

Définition

- $(v_n)_{n \in \mathbb{N}}$ est **dominée** par $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ si $\left(\frac{v_n}{u_n}\right)_{n \in \mathbb{N}}$ est bornée. On note $v_n = O(u_n)$
- $(v_n)_{n \in \mathbb{N}}$ est **négligeable** devant $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ si $\left(\frac{v_n}{u_n}\right)_{n \in \mathbb{N}} \rightarrow 0$. On note $v_n = o(u_n)$
- $(v_n)_{n \in \mathbb{N}}$ est **équivalente** à $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ si $\left(\frac{v_n}{u_n}\right)_{n \in \mathbb{N}} \rightarrow 1$. On note $v_n \sim u_n$

Propriétés

- $u_n = O(1) \Leftrightarrow u_n$ bornée
- $u_n = o(1) \Leftrightarrow u_n \rightarrow 0$
- $u_n \sim 1 \Leftrightarrow u_n \rightarrow 1$
- $u_n \sim v_n \Leftrightarrow u_n = v_n + o(v_n)$
- $v_n = o(u_n) \Rightarrow v_n = O(u_n)$
- $v_n = o(u_n)$ et $w_n = o(v_n) \Rightarrow w_n = o(u_n)$
- $v_n = O(u_n)$ et $w_n = O(v_n) \Rightarrow w_n = O(u_n)$
- $v_n = o(u_n)$ et $w_n = O(v_n) \Rightarrow w_n = o(u_n)$
- $\begin{cases} v_n = o(u_n) \\ t_n = o(w_n) \end{cases} \Rightarrow v_n t_n = o(u_n w_n)$
- $\begin{cases} v_n = O(u_n) \\ t_n = O(w_n) \end{cases} \Rightarrow v_n t_n = O(u_n w_n)$
- $\begin{cases} v_n \sim u_n \\ t_n \sim w_n \end{cases} \Rightarrow v_n t_n \sim u_n w_n$

⚠

On ne peut pas additionner les \sim, o, O
Sauf si les quatre suites sont de même signe

Propriétés

- $\begin{cases} u_n = o(w_n) \\ v_n = o(w_n) \end{cases} \Rightarrow u_n + v_n = o(w_n)$
- $\begin{cases} u_n = O(w_n) \\ v_n = O(w_n) \end{cases} \Rightarrow u_n + v_n = O(w_n)$
- $\begin{cases} u_n = o(v_n) \\ v_n \rightarrow l \end{cases} \Rightarrow u_n \rightarrow l$
- $\begin{cases} u_n \rightarrow l \\ v_n \rightarrow l \end{cases} \Rightarrow u_n \sim v_n$ si $l \neq 0$ et $l \neq \pm\infty$
- $u_n \sim v_n \Rightarrow u_n^\alpha \sim v_n^\alpha$ où $\alpha > 0$

⚠

Les équivalents ne passent pas aux exponentielles
 $u^n \sim v^n \not\Rightarrow e^{u_n} \sim e^{v_n}$ Et réciproquement

Propriétés

- $u_n \sim v_n \Rightarrow u_n$ et v_n sont de même signe APCR
- \sim est une relation d'équivalence
- $u_n \sim v_n \Rightarrow \ln(u_n) \sim \ln(v_n)$ Pour des suites positives ne tendant pas toutes deux vers 1

Suites de références

$$\ln(n)^\beta \ll n^\alpha \ll a^n \ll n! \ll n^n$$

- On démontre le critère de comparaison logarithmique $\frac{a_{n+1}}{a_n} \leq k \Rightarrow a_n \rightarrow 0$ si $k \in]0, 1[$
- On utilise le lemme pour montrer les trois dernières négligeabilités
- La dernière est obtenue par une étude de fonctions

Théorème de Cesàro

$$u_n \rightarrow l \Rightarrow \frac{1}{n+1} \sum_{k=0}^n u_k \rightarrow l$$

- On se ramène toujours au cas $u_n \rightarrow 0$
- On revient à la définition en séparant à l'indice utilisé pour la limite la somme et en majorant
- Le théorème est aussi valable pour $l = \pm\infty$ avec une démonstration similaire à définition près

Théorème de Cesàro généralisé

- Soit $(a_n)_{n \in \mathbb{N}} \in \mathbb{R}_+^{*\mathbb{N}}$ telle que $\sum a_n$ diverge et une suite $(u_n)_{n \in \mathbb{N}} \in \mathbb{K}^{\mathbb{N}}$

$$\text{On pose } v_n = \frac{\sum_{k=0}^n a_k u_k}{\sum_{k=0}^n a_k}, \text{ la moyenne pondérée des termes de } (u_n)_{n \in \mathbb{N}}$$

$$u_n \rightarrow l \Rightarrow v_n \rightarrow l$$

- La démonstration est analogue à Cesàro simple

- Si $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ et $(v_n)_{n \in \mathbb{N}}$, positives sont équivalentes
- $\sum u_n$ et $\sum v_n$ sont de même nature et les sommes partielles sont équivalentes en cas de divergence
- Application de Cesàro généralisé

Lemme de l'escalier

$$u_{n+1} - u_n \rightarrow l \Rightarrow u_n \rightarrow nl$$

- Cesàro puis télescopage

Sommes de Riemann

Soit f continue sur $[a, b]$ à valeurs dans \mathbb{R}

$$\frac{b-a}{n} \sum_{k=0}^{n-1} f\left(a + k \frac{b-a}{n}\right) \rightarrow \int_a^b f(t) dt$$

C'est la méthode des rectangles

- On utilise fréquemment le cas $a = 0$ et $b = 1$

5 Méthodes d'analyse

5.1 Suites définies implicitement

Définition

On considère une suite de fonctions $(f_n)_{n \in \mathbb{N}}$ définies sur I
 On forme la suite $(x_n)_{n \in \mathbb{N}}$ à partir des solutions de $f_n(x) = 0$

Méthode

Étudier une suite implicite

- On montre l'existence et l'unicité de $(x_n)_{n \in \mathbb{N}}$ par une étude de fonction puis TVI
- On étudie la monotonie de $(x_n)_{n \in \mathbb{N}}$
- On détermine la convergence *Convergence monotone* ou la divergence en ∞
- On détermine la limite dans le cas de convergence
- On essaye de déterminer un équivalent en passant à la limite dans l'équation
- Un développement asymptotique peut être obtenu en réinjectant les équivalents successifs $u_n - \text{termes précédents} \sim ?$ et en développant

5.2 Suites récurrentes

Définition

Une suite récurrente est définie par $\begin{cases} u_0 \\ u_{n+1} = f(u_n) \end{cases}$ où f est continue sur I et stabilise I

Propriétés

- Si f est continue sur I et f stable et $u_n : \begin{cases} u_0 \in I \\ u_{n+1} = f(u_n) \end{cases}$ convergeant vers l
 l est un point fixe de $f_{f(l)} = l$

Méthode

Construire une suite définie par récurrence

- On relie successivement
1. La courbe de f
 2. La bissectrice, $\text{id}_{\mathbb{R}}$

Fonctions contractantes

Définition

f contractante

DEF: On dit que f est contractante si $\exists k \in]0, 1[$ tq f soit lipschitzienne
 Soit $\forall (x, y) \in \mathbb{R}^2, |f(x) - f(y)| \leq k |x - y|$
 – C'est le cas pour une fonction \mathcal{C}^1 tq $\exists k \in]0, 1[, |f'(x)| \leq k$
 🔍 IAF

Propriétés

Utilisation des fonctions contractantes

On suppose $I = [a, b]$, f est une fonction définie sur et stabilisant I contractante

- Il existe un point fixe c de f sur I
- La suite récurrente définie par f converge vers c

🔍 On étudie $f(x) - x$ pour montrer l'existence puis on montre l'unicité et on revient à la définition des fonctions lipschitziennes pour montrer la limite de u_n

Fonctions monotones

Propriétés

Fonction croissante

- Soit $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ définie par f croissante définie sur et stabilisant I
- $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ est monotone et sa monotonie dépend du signe de $u_1 - u_0$
 - Si I est borné alors $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ converge vers un point fixe

Propriétés

Fonction décroissante

- Soit $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ définie par f décroissante définie sur et stabilisant I
- $(u_{2n})_{n \in \mathbb{N}}$ et $(u_{2n+1})_{n \in \mathbb{N}}$ sont monotones, de monotonies opposées et leurs monotonies dépend du signe de $u_2 - u_0$
 - Si I est borné alors $(u_{2n+1})_{n \in \mathbb{N}}$ et $(u_{2n})_{n \in \mathbb{N}}$ convergent vers un point fixe de $f \circ f$



Les points fixes de f sont **inclus** dans ceux de $f \circ f$

Méthode

Étude d'une suite récurrente

- Étude graphique de la fonction associée f
- Étude de $g(x) = f(x) - x$
 - Recherche de points fixes
 - Recherche d'intervalles où $f(x) \geq x$
 - Recherches d'intervalles stables
- Sur un intervalle stable
 - $f \nearrow \Rightarrow (u_n)$ monotone
 - $f \searrow \Rightarrow (u_{2n})$ et $(u_{(2n+1)})$ monotones
 - f contractante sur $[a, b] \Rightarrow (u_n) \rightarrow$ Unique point fixe de f sur l'intervalle
 - Présentation des résultats en distinguant des cas selon la valeur de u_0

Points fixes attractifs et répulsifs

Propriétés

- Si c est un point fixe de $f : I \rightarrow \mathbb{R} \in \mathcal{C}^1$
 - Si $|f'(c)| < 1$ on dit que c'est un point fixe attractif
 - Si $|f'(c)| > 1$ on dit que c'est un point fixe répulsif
- Si c est un point fixe attractif $\exists \alpha > 0$ tel que la suite $\begin{cases} u_0 = \alpha \\ u_{n+1} = f(u_n) \end{cases}$ converge vers c
 - ▲ On montre que f est contractante sur $[c - \alpha, c + \alpha]$
- Si c est un point fixe répulsif et $\begin{cases} u_0 = a \in I \\ u_{n+1} = f(u_n) \end{cases}$ converge vers c alors elle est stationnaire APCR
 - ▲ On utilise le TAF pour montrer que la convergence n'est compatible qu'avec la stationnarité

Méthode

Calcul d'un équivalent d'une suite définie par récurrence

- On définit la suite par $\begin{cases} u_0 \in I \\ u_{n+1} = f(u_n) \end{cases}$ tel $u_n \rightarrow 0$ et avec $f(x) = x + ax^p + o(x^p)$
- On pose $v_n = u_{n+1}^\alpha - u_n^\alpha$ et on remplace u_{n+1} par son DL
 - On choisit α tel $v_n \rightarrow l$ ie $v_n = l + o(1)$
 - Par le lemme de l'escalier on a alors $u_n^\alpha - u_0^\alpha \sim nl$

5.3 Récurrence linéaire multiple

Cas $n = 2$: récurrence linéaire double

Dans \mathbb{C}

- $\Delta = 0$
 $u_n = (\lambda + n\mu)r_0^n, (\lambda, \mu) \in \mathbb{C}^2$
- $\Delta \neq 0$
 $u_n = \lambda r_1^n + \mu r_2^n, (\lambda, \mu) \in \mathbb{C}^2$

Dans \mathbb{R}

- $\Delta > 0$
 $u_n = \lambda r_1^n + \mu r_2^n, (\lambda, \mu) \in \mathbb{R}^2$
- $\Delta = 0$
 $u_n = (\lambda + n\mu)r_0^n, (\lambda, \mu) \in \mathbb{R}^2$
- $\Delta < 0$, On pose $r = \rho e^{\pm i\theta}$
 $u_n = \rho^n (\lambda \cos(n\theta) + \mu \sin(n\theta)), (\lambda, \mu) \in \mathbb{R}^2$

Propriétés

Généralisation

$$\begin{cases} (u_0, \dots, u_p) \\ u_{n+p} = \sum_{i=0}^{n+p-1} \lambda_i u_{n+i} \end{cases}$$

- L'ensemble des suites solutions est de dimension p

▲ On montre $\varphi : u_n \rightarrow (u_0, \dots, u_p)$ est un isomorphisme

- On cherche les suites géométriques de raison non nulle solution
- On se ramène alors à l'équation caractéristique $r_p = \sum_{i=0}^{p-1} \lambda_i r_i$
- Le polynôme admet q racines dans \mathbb{C} dont la somme des multiplicités est p
- On trouve une base de l'ensemble des solutions comme combinaison linéaire des $(n^{j_q} r_q^n)_{0 \leq j \leq m_q-1}$
Il y a bien p éléments

Démo

5.4 Suites homographiques

$$u_{n+1} = \frac{au_n + b}{cu_n + d}$$

- $c \neq 0$
- $ad - bc \neq 0$ sinon f constante

$$u_n \rightarrow l \Rightarrow f(l) = l \Leftrightarrow cl^2 + (d-a)l - b = 0$$

- $\Delta < 0 \Rightarrow$ Pas de convergence
- $\Delta > 0 \Rightarrow$ La suite $v_n = \frac{u_n - r_1}{u_n - r_2}$ est géométrique de raison r
 - $|r| < 1 \rightarrow v_n \rightarrow 0 \Rightarrow u_n \rightarrow r_1$
 - $|r| > 1 \rightarrow v_n \rightarrow +\infty \Rightarrow u_n \rightarrow r_2$
 - $|r| = 1 \rightarrow v_n$ et u_n oscillent entre les deux racines
- $\Delta = 0 \Rightarrow v_n = \frac{1}{u_n - r}$ est arithmétique $\Rightarrow v_n \rightarrow \pm\infty \Rightarrow u_n \rightarrow r$

Définition

1 Généralités

Définition

- La série de terme général u_n est la suite $S_n = \sum_{k=0}^n u_k$ dite suite des sommes partielles
- Si $(S_n)_{n \in \mathbb{N}}$ converge vers l on dit que la série de terme général u_n converge $\sum u_n$ converge
- Sinon on dit que $\sum u_n$ diverge
- Si $\sum u_n$ converge alors on définit $R_n = \sum_{k=n}^{\infty} u_k = \sum_{k=0}^{\infty} u_k - \sum_{k=0}^n u_k$, le reste d'ordre n de la série

Propriétés

Condition nécessaire de convergence

$$\sum u_n \text{ converge} \Rightarrow u_n \rightarrow 0$$

On passe à la limite sur $u_n = S_n - S_{n-1}$



Par contraposée on a alors

$$u_n \not\rightarrow 0 \Rightarrow \sum u_n \text{ diverge}$$

⚠ C'est une condition nécessaire et non suffisante

Propriétés

- $\sum u_n \text{ converge} \Rightarrow R_n \rightarrow 0$
- $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ converge $\Leftrightarrow \sum u_{n+1} - u_n$ converge

Propriétés

Opérations sur les séries

$$\sum u_n \text{ et } \sum v_n \text{ convergent} \Rightarrow \sum u_n + \lambda v_n \text{ converge} \Rightarrow \sum cv + \sum dv = \sum dv$$

$$\text{De plus } \sum_{n=0}^{\infty} u_n + \lambda v_n = \sum_{n=0}^{\infty} u_n + \lambda \sum_{n=0}^{\infty} v_n$$

2 Série à termes positifs



Il faut toujours vérifier la positivité avant d'utiliser les propriétés suivantes

Propriétés

- $\sum u_n \text{ converge} \Leftrightarrow (S_n)_{n \in \mathbb{N}}$ majorée

Comparaison par majoration ou minoration

Si $0 \leq u_n \leq v_n$ APCR

- $\sum u_n \text{ diverge} \Rightarrow \sum v_n \text{ diverge}$
- $\sum v_n \text{ converge} \Rightarrow \sum u_n \text{ converge}$

$$\text{On a alors } \sum_{n=0}^{+\infty} u_n \leq \sum_{n=0}^{+\infty} v_n$$

Propriétés

Comparaison par O ou \ll

Si $u_n = O(v_n)$ ou $u_n \ll v_n$

- $\sum u_n \text{ diverge} \Rightarrow \sum v_n \text{ diverge}$
- $\sum v_n \text{ converge} \Rightarrow \sum u_n \text{ converge}$

Comparaison par \sim

Si $u_n \sim v_n$ alors $\sum u_n$ et $\sum v_n$ sont de même nature
 \triangle Les natures sont les mêmes mais pas les sommes

Séries de Riemann

DEF: Ce sont les séries de terme général $u_n = \frac{1}{n^\alpha}$

$$- \sum_1^\infty \frac{1}{n^\alpha} \text{ converge} \Leftrightarrow \alpha > 1$$

\triangle Disjonction de cas sur le signe de α pour la monotonie de la fonction puis sur la position par rapport à 1 et méthode des rectangles

- Comparaison aux séries de Riemann

$$\text{Si } \exists \alpha > 1, A \in \mathbb{R}^+, \begin{cases} u_n \sim \frac{A}{n^\alpha} \\ u_n = O\left(\frac{1}{n^\alpha}\right) \\ u_n = o\left(\frac{1}{n^\alpha}\right) \end{cases}$$

alors $\sum u_n$ converge

$$- \text{Si } \exists \alpha \leq 1, A \in \mathbb{R}^+, \begin{cases} u_n \sim \frac{A}{n^\alpha} \\ \frac{1}{n^\alpha} = O(u_n) \\ \frac{1}{n^\alpha} = o(u_n) \end{cases}$$

alors $\sum u_n$ diverge

Soit $u_n = \frac{1}{n^\alpha}$

$$- \text{Si } \alpha > 1 \text{ alors } R_n \text{ existe et } R_n \sim \frac{n^{1-\alpha}}{\alpha - 1}$$

$$- \text{Si } \alpha < 1 \text{ alors } S_n \sim \frac{n^{1-\alpha}}{1-\alpha}$$

\triangle Encadrement de S_n et R_n par méthode des rectangles

Séries de Bertrand

$$\sum \frac{1}{n^\alpha \ln(n)^\beta} \text{ converge} \Leftrightarrow \alpha > 1 \text{ ou } \begin{cases} \alpha = 1 \\ \beta > 1 \end{cases}$$

\triangle Disjonction de cas sur α puis β

Règle de D'Alembert

Soit $(u_n)_{n \in \mathbb{N}} \in (R_+^*)^\mathbb{N}$

$$- \text{Si } \exists k \in]0, 1[\text{ tq } \exists n_0, \forall n \geq n_0, \frac{u_{n+1}}{u_n} \leq k \text{ alors } \sum u_n \text{ converge}$$

$$- \text{Si } \exists n_0 \in \mathbb{N}, \forall n \geq n_0, \frac{u_{n+1}}{u_n} \geq 1 \text{ alors } \sum u_n \text{ diverge}$$

\triangle Critère de comparaison logarithmique $\frac{u_{n+1}}{u_n} \leq k \Rightarrow u_n = O(k^n)$

$$- \text{Corollaire : Si } \frac{u_{n+1}}{u_n} \rightarrow l$$

$$- \text{Si } l \in [0, 1[\text{ alors } \sum u_n \text{ converge}$$

$$- \text{Si } l > 1 \text{ alors } \sum u_n \text{ diverge}$$

$$\triangle \text{ Si } \frac{u_{n+1}}{u_n} \rightarrow 1 \text{ on ne peut rien dire}$$

Critère de Duhamel

Pour $u_n > 0$, $\frac{u_{n+1}}{u_n} = 1 - \frac{\alpha}{n} + O\left(\frac{1}{n^2}\right)$
 $\exists A, u_n \sim \frac{A}{n^\alpha}$

Critère d'Abel

Soit $(u_n) \in \mathbb{C}^{\mathbb{N}}$, $V_n = \sum_{k=0}^n v_k$

$$- \sum_{k=0}^n u_k v_k = u_n V_n + \sum_{k=0}^{n-1} (u_k - u_{k+1}) V_k$$

$$- \begin{cases} (V_n)_{n \in \mathbb{N}} \text{ bornée} \\ u_n \geq 0 \\ u_n \searrow 0 \end{cases} \Rightarrow \sum u_n v_n \text{ converge}$$

💡 Utilisation pour $\sum \frac{\cos(n\theta)}{n^\alpha}$ ou $\sum \frac{e^{in\theta}}{n^\alpha}$

Sommation des relations de comparaison

Pour $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ et $(v_n)_{n \in \mathbb{N}}$ à termes positifs

- $u_n \sim v_n \Rightarrow \sum u_n$ et $\sum v_n$ sont de même nature
 - Si $\sum u_n$ et $\sum v_n$ divergent alors $\sum_{k=0}^n u_k \sim \sum_{k=0}^n v_k$
 - Si $\sum u_n$ et $\sum v_n$ divergent alors $\sum_{k=n+1}^\infty u_k \sim \sum_{k=n+1}^\infty v_k$
- Si $u_n = o(v_n)$
 - $\sum u_n$ diverge $\Rightarrow \sum v_n$ diverge et $\sum_{k=0}^n u_k = o(\sum_{k=0}^n v_k)$
 - $\sum v_n$ converge $\Rightarrow \sum u_n$ converge et $\sum_{k=n+1}^\infty v_k = o(\sum_{k=n+1}^\infty u_k)$
- Idem avec $u_n = O(v_n)$

⚠ Cesàro généralisé ou définition de la convergence

3 Séries à termes quelconques

Série absolument convergente

On dit que $\sum u_n$ est absolument convergente si $\sum |u_n|$ converge

$\sum u_n$ est absolument convergente $\Rightarrow \sum u_n$ est convergente

⚠ La réciproque est fausse

⚠ Propriétés du module ou de la valeur absolue Disjonction de cas \mathbb{R} - \mathbb{C}

Série semi-convergente

$\sum u_n$ est semi-convergente si $\sum u_n$ converge et $\sum |u_n|$ diverge

Série alternée

On dit que $\sum u^n$ est une série alternée si $\exists (a_n)_{n \in \mathbb{N}} \in \mathbb{R}^{\mathbb{N}}$ de signe constant tel $u_n = (-1)^n a_n$

Critère spécial des séries alternées

- Soit $(u_n)_{n \in \mathbb{N}} \in \mathbb{R}^{\mathbb{N}}$ une série alternée telle
- $|u_n|$ est le terme général d'une suite décroissante
 - $|u_n| \rightarrow 0$
 - $\sum u_n$ converge
 - $R_n = \sum_{k=n+1}^{\infty} u_k$ est du signe de u_{n+1} Premier terme
 - $|R_n| \leq |u_{n+1}|$

On montre que S_{2n} et S_{2n+1} sont adjacentes



La sommation des relations de comparaison est impossible pour des séries de termes de signes quelconques

Méthode d'éclatement des termes

- On effectue un DL
- On étudie les différents termes formés en temps que suite

Utiliser plutôt O à la place de o

On montre $\sum O(X)$ converge absolument donc converge si X converge

⚠ Ne pas oublier de considérer le O

Produit de Cauchy

Soient $(a_n)_{n \in \mathbb{N}}$ et $(b_n)_{n \in \mathbb{N}}$ deux suites à termes dans \mathbb{K}

Soit $c_n = \sum_{k=0}^n a_k b_{n-k}$. Si $\sum a_n$ et $\sum b_n$ convergent absolument

- $\sum c_n$ converge absolument
- $\sum_{k=0}^{\infty} c_k = \left(\sum_{k=0}^{\infty} a_k \right) \left(\sum_{k=0}^{\infty} b_k \right)$

On se ramène au cas où les suites sont positives et on résonne sur le triangle formé dans le plan

4 Comparaison série intégrale

- Soit $f : \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}$ continue, positive et décroissante
- $\sum_{k=0}^n f(k)$ et $\int_0^{\infty} f$ sont de même nature

⚠ Méthode des rectangles

Équivalent de Stirling

$$n! \sim \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

- ⚠
- DL de $\frac{v_{n+1}}{v_n}$ où $v_n = \frac{n!}{n^n e^{-n}}$, on montre l'existence d'une constante $n! \sim K\sqrt{n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$
 - Intégrales de Wallis pour déterminer la constante

5 Compléments

Regroupement par paquets

Soit $(u_n)_{n \in \mathbb{N}} \in \mathbb{K}^{\mathbb{N}}$ et $\varphi : \mathbb{N} \rightarrow \mathbb{N}$ strictement croissante telle $\varphi(0) = 0$

On pose $v_n = \sum_{k=\varphi(n)}^{\varphi(n+1)-1} u_k$

- $\sum u_n$ converge $\Rightarrow \sum v_n$ converge et $\sum_0^\infty u_k = \sum_0^\infty v_k$
- $\sum v_n$ diverge $\Rightarrow \sum u_n$ diverge

⚠ On étudie les sommes partielles de v_n en sommant les paquets

⚠ La réciproque est fautive sauf dans deux cas

- $(u_n)_{n \in \mathbb{N}} \in \mathbb{R}_+^{\mathbb{N}}$
- $u_n \rightarrow 0$ et les paquets sont bornés *sur leur longueur* (ie. $\exists M \in \mathbb{N}, \forall n \in \mathbb{N}, \varphi(n+1) - \varphi(n) \leq M$)

Modification de l'ordre des termes d'une série

- Modifier l'ordre des termes peut modifier sa nature ou sa limite
- Aucune modification si la série est absolument convergente

Critère de Duhamel

Si $u_n > 0$, $\frac{u_{n+1}}{u_n} = 1 - \frac{\alpha}{n} + O\left(\frac{1}{n^2}\right)$

Alors $\exists A, u_n \sim \frac{A}{n^\alpha}$

Critère d'Abel

Soient $(u_n), (v_n) \in \mathbb{C}^{\mathbb{N}}$ et $V_n = \sum_{k=0}^n v_k$

- $\sum_{k=0}^n u_k v_k = u_n V_n + \sum_{k=0}^{n-1} (u_n - u_{k+1}) V_k$
- $\begin{cases} (V_n) \text{ bornée} \\ u_n \geq 0 \text{ et } v_n \searrow 0 \end{cases} \Rightarrow \sum u_n v_n \text{ converge}$

💡 Utiliser pour $\sum \frac{\cos(n\theta)}{n^\alpha}$ et $\sum \frac{\exp(in\theta)}{n^\alpha}$

1 Structures élémentaires

DEF: Une **loi de composition interne** est une application $E \times E \rightarrow E$

Groupe

Un groupe est un ensemble G muni d'une loi de composition interne \star tel :

- \star est associative $(a \star b) \star c = a \star (b \star c)$
- G admet un élément neutre $a \star e = e \star a = e$
- Tout élément admet un inverse $a \star b = b \star a = e$

Si \star est commutative $a \star b = b \star a$ alors le groupe est dit **abélien**

$(\mathbb{R}, +), (\mathbb{Z}, +), (\mathbb{R}^*, +), (GL_n(\mathbb{R}), +)$

Définition

- e est unique
- L'inverse est unique
- Simplifications $a \star b = a \star c \Rightarrow b = c$

Anneau

Un anneau est un ensemble muni de deux lois de composition internes $+$ et \times tel :

- $(A, +)$ est un groupe abélien
- \times est associative
- \times admet un élément neutre
- $+$ est distributive par rapport à \times $(a+b) \times c = a \times c + b \times c$

Un anneau est **intègre** si $\forall (a, b) \in A, a \times b = 0 \Rightarrow a = 0$ ou $b = 0$

$(\mathbb{Z}, +, \times), (\mathbb{Q}, +, \times), (\mathbb{R}, +, \times), (\mathbb{C}, +, \times), (\mathbb{K}[X], +, \times), (\mathfrak{M}_n(\mathbb{K}), +, \times)$

Définition

- $a \in A$ est nilpotent si $\begin{cases} a \neq 0 \\ \exists p \in \mathbb{N}, a^p = 0 \end{cases}$. Il n'y a pas de nilpotent dans A intègre

Corps

Un corps est un ensemble K tel

- $(K, +, \times)$ est un anneau
- $(K \setminus \{0\}, \times)$ est un groupe

$(\mathbb{Q}, +, \times), (\mathbb{R}, +, \times), (\mathbb{C}, +, \times)$

Définition

\mathbb{K} -espace vectoriel

Un \mathbb{K} -espace vectoriel est un ensemble muni de deux lois

tel

- Une loi interne $+$ $\begin{cases} E \times E \rightarrow E \\ (u, v) \rightarrow u + v \end{cases}$
- Une loi externe \cdot $\begin{cases} \mathbb{K} \times E \rightarrow E \\ (\lambda, u) \rightarrow \lambda \cdot u \end{cases}$

- $(E, +)$ est un groupe abélien
- $1 \cdot u = u$
- $\lambda \cdot (\mu \cdot u) = (\lambda\mu) \cdot u$
- $(\lambda + \mu) \cdot u = \lambda \cdot u + \mu \cdot u$
- $\lambda \cdot (u + v) = \lambda \cdot u + \lambda \cdot v$

Définition

E | Vecteurs
 \mathbb{K} | Scalaires

✚ $\mathbb{K}, \mathbb{K}^n, \mathbb{K}[X], \mathbb{K}^{\mathbb{N}}, \mathfrak{M}_{n,p}$

\mathbb{K} -algèbre

Une \mathbb{K} -algèbre est un ensemble muni de deux LCI $+$, \times et d'une loi externe \cdot tel

- $A(+, \cdot)$ est un \mathbb{K} -ev
- $A(+, \times)$ est un anneau

✚ $\mathfrak{M}_n(\mathbb{K}), \mathbb{K}[X], \mathcal{L}(E)$

Sous-structures

Sous groupe

- $e \in S$
- $\forall (a, b) \in S^2, a \cdot b \in S$
- $\forall a \in S, a^{-1} \in S$

Sous-anneau

- $(S, +)$ sg de A
- $\forall (a, b) \in S^2, a \times b \in S$

Sous-corps

- $(S, +)$ sg de $(A, +)$
- (S^*, \times) sg de (A^*, \times)

Sev

- $0 \in S$
- $\forall (a, b, \lambda) \in S^2 \times \mathbb{K}, a + \lambda b \in S$

Sous-algèbre

- $(S, +, \times)$ sous-anneau de $(A, +, \times)$
- $(S, +, \cdot)$ sev de $(A, +, \cdot)$

Une sous structure de X est une structure X

Morphismes

$\varphi : A \rightarrow B$ Modulo les bonnes lois

Groupe

- $\varphi(a \cdot b) = \varphi(a) \star \varphi(b)$

Anneau

- $\varphi(a + b) = \varphi(a) + \varphi(b)$
- $\varphi(a \times b) = \varphi(a) \times \varphi(b)$
- Idem pour les corps

Ev

- $\varphi(a + b) = \varphi(a) + \varphi(b)$
- $\varphi(\lambda a) = \lambda \varphi(a)$
- $\varphi =$ Applications linéaires
 $\varphi \in \mathcal{L}(E, F)$

Algèbre

- Morphisme d'anneau
- Application linéaire

2 Espaces vectoriels

- $\lambda x = 0 \Rightarrow \begin{cases} \lambda = 0 \text{ ou} \\ x = 0 \end{cases}$
- F et G sev $\Rightarrow F \cap G$ sev
 Soit une famille (F_i) de sev $\bigcap_i F_i$ est un sev

- $\triangle F$ et G sev $\nRightarrow F \cup G$ sev
 Sauf si $F \subset G$ ou $G \subset F$

⚠ Par l'absurde en prenant des éléments de $A \setminus B$ et $B \setminus A$

Combinaisons linéaires

DEF: Une combinaison linéaire de $(x_1 - x_n)$ est tout vecteur de la forme $\gamma = \sum_i \lambda_i x_i$

- On note $\text{vect}(x_1 - x_n)$ l'ensemble des combinaisons linéaires de $(x_1 - x_n)$
- On dit que x est combinaison linéaire de vecteurs de A si $\exists (x_1 - x_n) \in A, x = \sum_i \lambda_i x_i$

Définition

- L'ensemble des combinaisons linéaires de A est noté $\text{vect}(A)$
- $\text{vect}(A)$ est un sev est appelé sous-espace engendré par A
- $A = \{x_0\} \Rightarrow \text{vect}(A)$ est la droite vectorielle dirigée par x_0 Idem pour un plan vectoriel

Propriétés

- A est un sev $\Leftrightarrow A = \text{vect}(A)$
- $(\mathcal{L}(E, F), +, \cdot)$ est un \mathbb{K} -ev

Définition

Applications linéaires

Soit $u \in \mathcal{L}(E, F)$

- $E = F \Rightarrow u$ est un endomorphisme
- u bijective $\Rightarrow u$ est un isomorphisme
- $E = F$ et u bijective $\Rightarrow u$ est un automorphisme

Définition

Soit $u \in \mathcal{L}(E, F)$

- $\text{Ker}(u) = \{x \in E, u(x) = \{0\}\}$
- $\text{Im}(u) = \{y \in F, \exists x \in E, u(x) = y\}$
- Ker et Im sont des sev respectivement de E et F

Propriétés

- u injective $\Leftrightarrow \text{Ker}(u) = \{0\}$
- u surjective $\Leftrightarrow \text{Im}(u) = F$

Définition

- **Restriction** : Pour E' sev de E $u|_{E'} \begin{cases} E' & \rightarrow F \\ x & \rightarrow u(x) \end{cases}$
- **Corestriction** : Pour F' sev de F tel $\text{Im}(u) \subset F'$ $u|^{F'} \begin{cases} E & \rightarrow F' \\ x & \rightarrow u(x) \end{cases}$
- Pour E' sev de E et F' sev de F tel $u(E') \subset F'$ $u|_{E'}^{F'} \begin{cases} E & \rightarrow F' \\ x & \rightarrow u(x) \end{cases}$
- Ces applications sont linéaires
- La restriction et corestriction d'un endomorphisme est un endomorphisme
- $\text{Ker}(u|_{E'}) = \text{Ker}(u) \cap E'$ – $\text{Ker}(u|^{F'}) = \text{Ker}(u)$ – $\text{Ker}(u|_{E'}^{F'}) = \text{Ker}(u) \cap E'$
- $\text{Im}(u|_{E'}) = u(E')$ – $\text{Im}(u|^{F'}) = \text{Im}(u)$ – $\text{Im}(u|_{E'}^{F'}) = u(E')$

Définition

Somme directe

On définit $\varphi \begin{cases} F_1 \times \dots \times F_p & \rightarrow F_1 + \dots + F_p \\ (x_1 \times \dots \times x_p) & \rightarrow x_1 + \dots + x_p \end{cases}$

- φ est surjective et linéaire par définition
- Si φ est injective alors (F_1, \dots, F_p) sont dits en somme directe $F_1 \oplus \dots \oplus F_p$
ie $\sum_i x_i = 0 \Rightarrow \forall i, x_i = 0, (x_1 - x_p) \in (F_1 \times \dots \times F_p)$
- Si $(F_1 - F_p)$ sont en somme directe alors $y \in (F_1 + \dots + F_p)$ se décompose de manière unique dans ces ensembles
- Pour 2 ensembles : $F \oplus G \Leftrightarrow F \cap G = \{0\}$ \triangleleft Faux pour plus d'ensembles

Définition

Ensembles supplémentaires

F et G sont supplémentaires dans E si

- $F \oplus G$

$$- F + G = E$$

$$F \text{ et } G \text{ supplémentaires} \Leftrightarrow \begin{cases} F + G = E \\ F \cap G = \{0\} \end{cases} \Leftrightarrow \forall x \in E, \exists!(x_F, x_G) \in F \times G, x = x_F + x_G$$



Ne pas confondre supplémentaires et complémentaires $\text{Si } E = F \oplus G \text{ alors } x \notin F \nRightarrow x \in G$

Définition d'une application linéaire par ses restrictions à des supplémentaires

Soit $u \in \mathcal{L}(E, F)$ et G et H tel $E = G \oplus H$

u est entièrement définie par ses restrictions à G et H

Soit pour $v \in \mathcal{L}(G, F), w \in \mathcal{L}(H, F), \exists u \in \mathcal{L}(E, F), u|_G = v, u|_H = w$

On montre l'existence par analyse synthèse puis l'unicité



On généralise pour plus de deux supplémentaires

Théorème noyau image

Soit $u \in \mathcal{L}(E, F)$ et G un supplémentaire de $\text{Ker}(u)$ dans E

$\Leftrightarrow u$ induit un isomorphisme de G dans $\text{Im}(u)$ $u|_G^{\text{Im}(u)}$ est un isomorphisme

On montre injectivité et surjectivité



3 Projections et symétries

Projecteurs

DEF: p est un projecteur sur F parallèlement à G si $\begin{cases} p|_F = \text{id}_{\mathcal{L}(F,E)} \\ p|_G = 0_{\mathcal{L}(G,E)} \end{cases}$

$- p \circ p = p \Leftrightarrow p$ est le projecteur de $\text{Im}(p)$ parallèlement à $\text{Ker}(p)$

$- \text{Si } E = F \oplus G \text{ alors on définit les projecteurs de } \begin{cases} p_{F\|G} \\ q_{G\|F} \end{cases} \text{ où } q \text{ est le projecteur associé à } p$

$- q = \text{id} - p$

$- \begin{cases} \text{Im}(p) = \text{Ker}(q) \\ \text{Im}(q) = \text{Ker}(p) \end{cases}$

Symétries

DEF: s est la symétrie sur F parallèlement à G si $\begin{cases} s|_F = \text{id}_{\mathcal{L}(F,E)} \\ s|_G = -\text{id}_{\mathcal{L}(G,E)} \end{cases}$

$- s$ est une symétrie $\Rightarrow s \circ s = \text{id}_E$

$- s \circ s = \text{id} \Rightarrow s$ est une symétrie

On décompose sur $\text{Ker}(s - \text{id}_E)$ et $\text{Ker}(s + \text{id}_E)$

$- \text{Si } E = F \oplus G \text{ alors } s_{F\|G} = 2p_{F\|G} - \text{id}$

4 Familles




Famille libre


- DEF: $(x_1 - x_n)$ est **libre** si $\forall (\lambda_1 - \lambda_n) \in \mathbb{K}^n, \sum_i \lambda_i x_i = 0 \Rightarrow (\lambda_1 - \lambda_n) = (0 - 0)$
- Une famille infinie *indexée par un ensemble* est libre si toutes ses sous-familles le sont
 - Si une famille est libre, elle a ses vecteurs linéairement indépendants
- DEF: Une famille qui n'est pas libre est **liée**
- On appelle relation de dépendance linéaire une relation tel $x = \sum_i \lambda_i x_i$

Famille génératrice

- DEF: $(x_1 - x_n)_{de E}$ est **génératrice** si $\text{vect}((x_1 - x_n)) = E$
- ie $\forall y \in E, \exists n \in \mathbb{N}, \exists (x_1 - x_n) \in (x_i)_{i \in I}, \exists (\lambda_1 - \lambda_n) \in \mathbb{K}^n, y = \sum_i \lambda_i x_i$

Base


- DEF: $(x_1 - x_n) \in E^n$ est une base de E si elle est libre et génératrice
- Cadre Fini : Si $(e_1 - e_n)$ est une base de E alors $\forall x \in E, \exists! (\lambda_1 - \lambda_n) \in \mathbb{K}^n, x = \sum_i \lambda_i e_i$
 $(\lambda_1 - \lambda_n)$ sont alors les coordonnées de x dans la base $(e_1 - e_n)$
 On sépare existence et unicité
 - Cadre infini
 DEF: $(\lambda_i)_{i \in I} \in \mathbb{K}^n$ est dite presque nulle si $\exists J_{\text{fini}} \subset I, \forall i \in I \setminus J, \lambda_i = 0$, on note $\mathbb{K}^{(I)}$ ces familles
 — Soit $x \in E, \exists! (\lambda_i)_{i \in I} \in \mathbb{K}^{(I)}, x = \sum_{i \in I} \lambda_i e_i$
 $(\lambda_i)_{i \in I}$ sont les coordonnées de x dans la base $(e_i)_{i \in I}$
 On sépare existence et unicité et on se ramène au cadre fini
-  — Base canonique de $\mathbb{K}^n : e_i = (0 - 010 - 0)$
 — Base canonique de $\mathbb{K}(X) : e_i = X^i$

- Une famille contenant 0_E est liée
- Deux vecteurs sont colinéaires \Leftrightarrow La famille est liée
 Faux pour plus de deux vecteurs
- Une famille est liée \Leftrightarrow Un vecteur est combinaison des autres
- Toute sous-famille d'une famille libre est libre
- Toute sur-famille d'une famille génératrice est génératrice
- Une famille libre maximale est une base
- Une famille génératrice minimale est une base
- L'image d'une famille libre par u injective est injective
- L'image d'une famille génératrice par u surjective est surjective

- L'image d'une base par un isomorphisme u est une base
- L'image d'une famille génératrice par u est une famille génératrice de $\text{Im}(u)$
- L'image d'une famille liée par u est une famille liée


Caractérisation d'un isomorphisme

Si $u \in \mathcal{L}(E, F)$ transforme une base de E en une base de F c'est un isomorphisme

 On montre injectivité puis surjectivité



Caractérisation d'une application linéaire

- Une application linéaire est entièrement caractérisée par l'image d'une base
- $\exists! u \in \mathcal{L}(E, F), \forall i \in I, u(e_i) = f_i$

 Analyse synthèse pour montrer l'unicité puis l'existence


5 Dimension finie

- E est un \mathbb{K} -ev de dimension finie si il existe une famille génératrice de E finie

- Lemme de Steinitz : Si $F = \text{vect}(x_1 - x_n)$ toute famille de $n + 1$ vecteurs de F est liée
 Récurrence et RDL
- Les bases de E de dimension finie sont de cardinal fini et ont toutes le même cardinal : $\dim(E)$
 On suppose par l'absurde que de bases n'ont pas le même cardinal \Rightarrow Steinitz

Théorème de la base extraite

- Il existe une sous famille de toute famille génératrice qui est une base
- Corollaire : Tout K -ev fini admet une base

 On montre que l'ensemble des familles libres de E est non vide et la plus grande est une base

Théorème de la base incomplète

Soit $(x_1 - x_p)$ une famille libre de E , on peut compléter cette famille en une base de E

- Entre une famille libre et une de ses surfamilles génératrice on peut trouver une base
 - Toute famille libre *génératrice* de cardinal $\dim(E)$ est une base
 - Tout sev de E admet un supplémentaire
- ▲ On forme une base de E par le TBI à partir d'une base de $F \subset E$

Théorème de la décomposition adaptée

Soit J, K une partition de $\llbracket 1, n \rrbracket$ et $\begin{cases} F = \text{vect}((e_i)_{i \in J}) \\ G = \text{vect}((e_i)_{i \in K}) \end{cases}$, $F \oplus G = E$

On généralise pour p sev

Théorème de recollement

Soient F et G deux supplémentaires de E de bases $(f_1 - f_p)$ et $(g_1 - g_q)$
 $(f_1 - f_p, g_1 - g_q)$ est une base de E

▲ On montre la liberté et la génération

▲ On généralise pour n supplémentaires

- $(e_1 - e_n)$ est une base adaptée à F $\dim F = p$ si $(e_1 - e_p)$ est une base de F
 - E et F sont isomorphes $\Leftrightarrow \dim(E) = \dim(F)$
- ▲ On passe par une application linéaire de E dans F

Opérations sur les dimensions

- $\dim(E \times F) = \dim(E) + \dim(F)$

▲ On montre que $((e_1, 0_F) - (e_n, 0_F), (0_E, f_1) - (0_E, f_n))$

- $\dim(E^n) = n \dim(E)$
- $\dim(\mathcal{L}(E, F)) = \dim(E) \times \dim(F)$

▲ On montre l'isomorphisme de $\varphi \mid \begin{matrix} \mathcal{L}(E, F) & \rightarrow & F_p \\ u & \rightarrow & (u(e_1) - u(e_p)) \end{matrix}$

- $\dim(\mathcal{L}(E, \mathbb{K}) = E^*) = \dim(E)$ ces éléments sont appelés formes linéaires

- $\begin{cases} F \subset G \\ \dim(F) = \dim(G) \end{cases} \Rightarrow F = G$

- Formule de Grassmann : $\dim(F + G) = \dim(F) + \dim(G) - \dim(F \cap G)$

▲ On part du théorème du rang, $f \mid \begin{matrix} F \times G & \rightarrow & F + G \\ (x, y) & \rightarrow & x + y \end{matrix}$ est surjective et $\varphi \mid \begin{matrix} F \cap G & \rightarrow & \text{Ker}(f) \\ x & \rightarrow & (x, -x) \end{matrix}$ est un isomorphisme

- $\bigoplus_{i=1}^n F_i \Leftrightarrow \dim(F_1 + \dots + F_n) = \sum_{i=1}^n \dim(F_i)$

6 Rang d'une application linéaire

DEF: $\text{rg}(u) = \dim(\text{Im}(u))$

- $\text{rg}(u) \leq \max(\dim(E), \dim(F))$
- Corollaire de la formule de Grassmann : $F \oplus G = E \Leftrightarrow \begin{cases} F + G = E \\ F \cap G = \{0\} \end{cases}$
- $\text{rg}(v \circ u) \leq \min(\text{rg}(u), \text{rg}(v))$
Si u_v est un isomorphisme $\text{rg}(v \circ u) = \text{rg}(v)_{\text{rg}(u)}$

Théorème du rang

- Pour E fini et $u \in \mathcal{L}(E, F)$
 $\dim(E) = \text{rg}(u) + \dim(\text{Ker}(u))$
 Δ Théorème noyau image : $u|_{E'}^{\text{Im}(u)}$ est un isomorphisme
- Corollaire : Si E est fini Δ Faux en dimension infinie
 u injective $\Leftrightarrow u$ surjective $\Leftrightarrow u$ isomorphisme

7 Polynômes d'interpolation de Lagrange

- Soient $(a_1 - a_{n+1}), (b_1 - b_{n+1}) \in \mathbb{K}^{2(n+1)}$
 $\exists! P \in \mathbb{K}_n[X], \forall i \in \llbracket 1, n+1 \rrbracket, P(a_i) = b_i$, on l'appelle polynôme d'interpolation de Lagrange
 Δ $\varphi \left| \begin{array}{ccc} \mathbb{K}_n[X] & \rightarrow & \mathbb{K}^{n+1} \\ P & \rightarrow & (P(a_1) - P(a_n)) \end{array} \right.$ est un isomorphisme
- $P(X) = \sum_{i=1}^{n+1} b_i L_i(X)$ où $L_i(X) = \prod_{j=1 \neq i}^{n+1} \left(\frac{X - a_j}{a_i - a_j} \right)$
 Δ Comme L_i est du bon degré il suffit de vérifier que ça marche

8 Formes linéaires et hyperplans

DEF: H est un hyperplan $\Leftrightarrow \dim(H) = \dim(E) - 1$

- Soit $\varphi \in E^*$, $\text{Ker}(\varphi)$ est un hyperplan
- $\exists \varphi \in E^*, H = \text{Ker}(\varphi)$
 Δ $x = \sum \lambda_i e_i$ on montre $\text{Ker}(\varphi) = H$ pour $\varphi \left| \begin{array}{ccc} E & \rightarrow & \mathbb{K} \\ x & \rightarrow & \lambda_n \end{array} \right.$
- H hyperplan $\Leftrightarrow \exists \varphi \in E^* \setminus \{0_{E^*}\}, H = \text{Ker}(\varphi)$
- $\exists (\varphi, \psi) \in E^{2*}, \text{Ker}(\varphi) = \text{Ker}(\psi) \Rightarrow \varphi \propto \psi$
- Tout sev de dimension $p < n = \dim(E)$ est l'intersection de $n - p$ hyperplans

Équation cartésienne d'un hyperplan

- On complète les vecteurs de l'hyperplan en une base \mathcal{B} de E
- On résout le système lié à $(x_1 - x_n) = \sum_{b \in \mathcal{B}} \lambda_i b_i$ pour exprimer les λ_i en fonction des (x_i)

1 Généralités

Définition

- Une matrice est une application $A : \llbracket 1, n \rrbracket \times \llbracket 1, p \rrbracket \rightarrow \mathbb{K}^{np}$
 $(i, j) \mapsto A(i, j)$
- On représente la matrice sous forme d'un tableau de n lignes et p colonnes
- On note $\mathfrak{M}_{n,p}(\mathbb{K})$ l'ensemble des matrices de dimensions $n \times p$ à valeurs dans \mathbb{K}

Définition

Matrice d'une application linéaire

$$\begin{matrix} & u(e_1) & \cdots & u(e_j) & \cdots & u(e_n) \\ \begin{matrix} f_1 \\ \vdots \\ f_i \\ \vdots \\ f_n \end{matrix} & \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1j} & \cdots & a_{1p} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ a_{i1} & \cdots & a_{ij} & \cdots & a_{ip} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nj} & \cdots & a_{np} \end{pmatrix} \end{matrix}$$


On décompose $u(e_j)$ dans la base \mathcal{F}

$$u(e_j) = \sum_i a_{ij} f_i$$

On forme la matrice des a_{ij}

On note $A = \text{mat}_{\mathcal{E}, \mathcal{F}}(u)$

Propriétés



- $\forall A \in \mathfrak{M}_{n,p}, \exists ! u \in \mathcal{L}(E, F), \text{mat}_{\mathcal{E}, \mathcal{F}}(u) = A$
-  Une application linéaire est entièrement définie par l'image d'une base
- On appelle matrice canoniquement associée la matrice $\text{mat}_{BC_1, BC_2}(u)$

Propriétés

Opérations

- Somme : $(a + b)_{ij} = a_{ij} + b_{ij}$
- Produit : $(\lambda a)_{ij} = \lambda a_{ij}$
- Produit matriciel : $(ab)_{ij} = \sum_k a_{ik} b_{kj}$

Propriétés

- $\text{mat}_{\mathcal{B}_E, \mathcal{B}_G}(v \circ u) = \text{mat}_{\mathcal{B}_F, \mathcal{B}_G}(v) \times \text{mat}_{\mathcal{B}_E, \mathcal{B}_F}(u)$
-  Calcul de $v \circ u(e_j)$
- $\varphi : \begin{matrix} \mathcal{L}(E, F) & \rightarrow & \mathfrak{M}_{n,p}(\mathbb{K}) \\ u & \rightarrow & \text{mat}_{\mathcal{B}_E, \mathcal{B}_F}(u) \end{matrix}$ est un isomorphisme
- $A \times (B \times C) = (A \times B) \times C$
- $A \times (B + C) = A \times B + A \times C$
- $E_{i,j} \times E_{k,l} = \delta_{j,k} E_{i,l}$
- $A \times B = I_n \Leftrightarrow B \times A = I_n$
-  $\psi : \begin{matrix} \mathfrak{M}_n(\mathbb{K}) & \rightarrow & \mathfrak{M}_n(K) \\ M & \rightarrow & M \times A \end{matrix}$ est un automorphisme puis utilisation de la surjectivité

Algèbre des matrices carrées

- $(\mathfrak{M}_n(\mathbb{K}), +, \cdot, \times)$ est une algèbre **non commutative**

Matrices inversibles

DEF: A est inversible $\Leftrightarrow \exists B, A \times B = I_n$

- On appelle groupe linéaire $GL_n(\mathbb{K})$ de $\mathfrak{M}_n(\mathbb{K})$ l'ensemble des matrices inversibles
C'est un groupe pour la loi \times
- Si l'inverse existe, il est unique
- $(A^{-1})^{-1} = A$
- $(A \times B)^{-1} = B^{-1} \times A^{-1}$

- On note $GL(E)$ l'ensemble des automorphismes de E
 - $u \in GL(E) \Leftrightarrow \text{mat}_{\mathcal{B}}(u) \in GL_n(\mathbb{K})$
 - $\text{mat}_{\mathcal{B}}(u^{-1}) = \text{mat}_{\mathcal{B}}(u)^{-1}$


Matrices triangulaires et diagonales

Matrice	Triangulaire supérieure		Triangulaire inférieure		Diagonale
	Normale	Stricte	Normale	Stricte	
Définition	$i > j \Rightarrow a_{ij} = 0$	$i \geq j \Rightarrow a_{ij} = 0$	$i < j \Rightarrow a_{ij} = 0$	$i \leq j \Rightarrow a_{ij} = 0$	$i \neq j \Rightarrow a_{ij} = 0$
Ensemble	\mathcal{T}_n^+	\mathcal{T}_n^{++}	\mathcal{T}_n^-	\mathcal{T}_n^{--}	\mathcal{D}_n
Dimension	$\frac{n(n+1)}{2}$	$\frac{n(n-1)}{2}$	$\frac{n(n+1)}{2}$	$\frac{n(n-1)}{2}$	n
$u \in X \Leftrightarrow u(e_k) \in$	$\text{vect}(e_1 - e_k)$	$\text{vect}(e_1 - e_{k-1})$	$\text{vect}(e_k - e_n)$	$\text{vect}(e_{k+1} - e_n)$	$\text{vect}(e_k)$

- Ces ensembles sont stables par le produit
- Les matrices triangulaires strictes sont nilpotentes

Polynômes annulateurs

- Toute matrice admet un polynôme annulateur ie $\forall A \in \mathfrak{M}_n(\mathbb{K}), \exists P \in \mathbb{K}[X] \neq 0, P(A) = 0$

 Par Steinitz, $(I_n, A, -, A^{n^2})$ est liée $\Rightarrow \exists$ RDL

- Corollaire : $\forall A \in GL_n(\mathbb{K}) \exists Q \in \mathbb{K}[X], A^{-1} = Q(A)$
- Corollaire : Soit F stable par \times contenant I_n , $A \in F \cap GL_n(K) \Rightarrow A^{-1} \in F$

- En considérant \mathcal{B} la base de E adaptée à F
 u stabilise $F \Leftrightarrow \text{mat}_{\mathcal{B}}(u) = \begin{pmatrix} \star & \star \\ 0 & \star \end{pmatrix}$
- Généralisation : Si $E = \bigoplus_{i=1}^p F_i$ et $u \in \mathcal{L}(E)$
 u stabilise $F_i \Leftrightarrow \text{mat}_{\mathcal{B}}(u)$ est diagonale par blocs où chaque bloc est de taille $\dim(F_i)$

2 Rang d'une matrice

DEF: $\text{rg}(A) = \dim(\text{vect}(C_1 - C_n))$
 – $\text{rg}(\text{mat}_{\mathcal{E}, \mathcal{F}}(u)) = \text{rg}(u \in \mathcal{L}(E, F))$
 $\mathbb{A} \left| \begin{array}{c} \varphi \\ x \end{array} \right| \begin{array}{c} F \rightarrow \mathbb{K}^n \\ x \rightarrow \text{mat}_{\mathcal{F}}(x) \end{array}$ est un isomorphisme

- $A \in \mathfrak{M}_{n,p}(\mathbb{K}) \Rightarrow \text{rg}(A) \leq \min(n, p)$
- $\text{rg}(AB) \leq \text{rg}(A) \text{rg}(B)$
- Si B inversible, $\text{rg}(AB) = \text{rg}(A)$
- $A \in GL_n(K) \Leftrightarrow \text{rg}(A) = n$

3 Changement de base

DEF: On appelle matrice de passage de \mathcal{B} à \mathcal{B}' , la matrice $\mathcal{P}_{\mathcal{B} \rightarrow \mathcal{B}'} = \text{mat}_{\mathcal{B}}(\mathcal{B}') = \text{mat}_{\mathcal{B}', \mathcal{B}}(\text{id}_E)$
 On exprime les vecteurs de la nouvelle base dans l'ancienne
 – $\mathcal{P}_{\mathcal{B} \rightarrow \mathcal{B}'}$ est inversible et d'inverse $\mathcal{P}_{\mathcal{B}' \rightarrow \mathcal{B}}$

Formules de changement de base

- Lien entre anciennes et nouvelles coordonnées

$$\mathcal{B}' \xrightarrow[\mathcal{P}]{\text{id}_E} \mathcal{B}$$

- Lien entre ancienne et nouvelle matrices

$$\begin{array}{ccc} \mathcal{E} & \xrightarrow[M]{f} & \mathcal{F} \\ \text{id}_E \uparrow \mathcal{P} & & Q^{-1} \downarrow \text{id}_E \\ \mathcal{E}' & \xrightarrow[f]{M'} & \mathcal{F}' \end{array} \quad \begin{array}{l} f = \text{id}_E \circ f \circ \text{id}_E \\ \underbrace{\text{mat}_{\mathcal{E}', \mathcal{F}'}(f)}_{M'} = \underbrace{\text{mat}_{\mathcal{F}, \mathcal{F}'}(\text{id}_E)}_{Q^{-1}} \underbrace{\text{mat}_{\mathcal{E}, \mathcal{F}}(f)}_M \underbrace{\text{mat}_{\mathcal{E}', \mathcal{E}}(\text{id}_E)}_{\mathcal{P}} \\ \underbrace{\text{mat}_{\mathcal{B}', \mathcal{F}'}(f)}_{M'} = \underbrace{\text{mat}_{\mathcal{B}, \mathcal{B}'}(\text{id}_E)}_{\mathcal{P}^{-1}} \underbrace{\text{mat}_{\mathcal{B}}(f)}_M \underbrace{\text{mat}_{\mathcal{B}', \mathcal{B}}(\text{id}_E)}_{\mathcal{P}} \end{array}$$

\mathbb{A} Décomposition d'un vecteur de l'ancienne base dans la nouvelle

Matrices équivalentes

DEF: A et B sont équivalentes $\Leftrightarrow \exists (P, Q) \in (GL_p(\mathbb{K}) \times GL_n(\mathbb{K})), B = Q^{-1}AP$

- C'est une relation d'équivalence
- A et B sont équivalentes \Leftrightarrow Elles représentent la même AL dans deux bases différentes

- $\text{rg}(A) = r \Leftrightarrow A$ est équivalente à J_r Diagonale de 1 sur le premier bloc


\mathbb{A} On applique le TNI à un supplémentaire de $\text{Ker}(u)$ dans E et on forme la matrice J_r à partir d'une base complétée adaptée à la décomposition


- Corollaire : $\text{rg}(A) = \text{rg}(A^T)$


Matrices semblables

DEF: A et B sont semblables $\Leftrightarrow \exists P \in GL_n(\mathbb{K}), B = P^{-1}AP$


- La relation de similitude est une relation d'équivalence
- A et B sont équivalentes \Leftrightarrow Elles représentent le même endomorphisme dans deux bases différentes

 On montre que P est une matrice de passage et on applique le changement de base pour montrer $A = \text{mat}_{\mathcal{B}_1}(u)$ et $B = \text{mat}_{\mathcal{B}_2}(u)$

-  La relation de similitude n'est pas équivalente à la relation d'équivalence
- Deux matrices semblables ont la même trace



 Montrer que deux matrices sont semblables revient à montrer qu'elles sont l'image d'un même endomorphisme dans deux bases différentes

4 Éléments de calcul

 Pour des endomorphismes faisant intervenir la transposée on décompose sur $\mathfrak{M}_n(\mathbb{K}) = \mathcal{A}_n(\mathbb{K}) \oplus \mathcal{S}_n(\mathbb{K})$

Trace d'une matrice carrée

DEF: $\text{tr}(A) = \sum_{i=1}^n a_{ii}$

- tr est une forme linéaire
- $\text{tr}(AB) = \text{tr}(BA)$
-  $\text{tr}(ABC) \neq \text{tr}(ACB)$: Vrai uniquement pour des permutations cycliques
- $H = \text{Ker}(\text{tr})$ forme un hyperplan de dimension $n^2 - 1$ de base $(E_{ij})_{i \neq j} \cup (E_{ii} - E_{nn})_{i \in \llbracket 1, n-1 \rrbracket}$
- $\text{tr}(u) = \text{tr}(\text{mat}_{\mathcal{B}}(u))$ Justifié car la trace ne dépend pas de la base car matrices semblables
- Pour p projecteur $\text{tr}(p) = \text{rg}(p)$ Notons $\text{tr}(p) \in \mathbb{N}$
-  Expression de la matrice d'un projecteur adaptée à la décomposition $\text{Ker}(u) \oplus \text{Im}(u) = E$

Matrices définies par blocs

- $\left(\begin{array}{c|c} A & B \\ \hline C & D \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c|c} A' & B' \\ \hline C' & D' \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c|c} A+A' & B+B' \\ \hline C+C' & D+D' \end{array} \right)$
- $\left(\begin{array}{c|c} A & B \\ \hline C & D \end{array} \right) \left(\begin{array}{c|c} A' & B' \\ \hline C' & D' \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c|c} AA' + BC' & AB' + BD' \\ \hline CA' + DC' & CB' + DD' \end{array} \right)$
- $\left(\begin{array}{c|c} A & 0 \\ \hline 0 & B \end{array} \right)^n = \left(\begin{array}{c|c} A^n & 0 \\ \hline 0 & B^n \end{array} \right)$
- $\left(\begin{array}{c|c} P & 0 \\ \hline 0 & Q \end{array} \right)$ inversible $\Leftrightarrow P$ et Q inversibles on a alors $\left(\begin{array}{c|c} P & 0 \\ \hline 0 & Q \end{array} \right)^{-1} = \left(\begin{array}{c|c} P^{-1} & 0 \\ \hline 0 & Q^{-1} \end{array} \right)$
- Plus généralement $\left(\begin{array}{c|c} P & R \\ \hline 0 & Q \end{array} \right)$ est inversible

- Les **opérations de pivot** par blocs sont possibles
- Généralisable avec plus de blocs

Inversion de matrices

- Chercher un polynôme annulateur
- Interpréter la matrice comme une matrice de passage et trouver l'expression inverse des bases
- Interpréter $A = \text{mat}_{\mathcal{B}}(u)$
- Si A est diagonalisable $A = PDP^{-1} \Rightarrow A^{-1} = PD^{-1}P^{-1}$
- Formule $A^{-1} = \frac{1}{\det(A)} \text{com}(A)^T$
- Résoudre $A \times B = I_n$

1 Formes n-linéaires alternées

Définition

DEF: $f \mid \begin{matrix} E^n \\ (x_1 - x_n) \end{matrix} \rightarrow \mathbb{K}$ est n-linéaire si f est linéaire par rapport à chaque vecteur

DEF: f est une forme n-linéaire alternée si

- $\forall (x_1 - x_n) \in E^n, \exists (i, j) \in \llbracket 1, n \rrbracket^2, i \neq j, x_i = x_j \Rightarrow f(x_1 - x_n) = 0$
- On note $\mathcal{L}_n(E, \mathbb{K})$ l'ensemble des formes linéaires n-alternées

⚠

Une forme n-linéaire n'est pas linéaire

Propriétés

- $\mathcal{L}_n(E, \mathbb{K})$ est un \mathbb{K} -ev, sev de $\mathcal{F}(E^n, \mathbb{K})$
- f est une forme n-linéaire alternée $\Leftrightarrow \forall (x_1 - x_n) \in E^n, \forall (i, j) \in \llbracket 1, n \rrbracket^2, i \neq j,$
 $f(x_1 - x_i - x_j - x_n) = -f(x_1 - x_j - x_i - x_n)$
- Si E est un \mathbb{K} -ev de dimension n alors $\dim(\mathcal{L}(E, \mathbb{K})) = 1$
 Cet ensemble est donc une droite vectorielle

Déterminants

DEF: $\exists! f \in \mathcal{L}_n(E, \mathbb{K})$ tel $f(e_1 - e_n) = 1$

f est alors le déterminant de la base $\mathcal{B} = (e_1 - e_n)$ et se note $\det_{\mathcal{B}}$

⚠ Unicité : On suppose l'existence de f et g , comme $\mathcal{L}(E, \mathbb{K})$ est une droite $f \propto g$ et on applique $f(e_1 - e_n) = g(e_1 - e_n) = 1$

- $\det_{\mathcal{B}'} = \det_{\mathcal{B}'}(\mathcal{B}) \times \det_{\mathcal{B}}$

⚠ On a proportionnalité des deux déterminants car éléments de $\mathcal{L}(E, \mathbb{K})$ et on détermine la valeur du coefficient de proportionnalité

- $(x_1 - x_n)$ base de $E \Leftrightarrow \det_{\mathcal{B}}(x_1 - x_n) \neq 0$

⚠ \Leftarrow par contraposée, \Rightarrow par ce qui précède

Définition

2 Déterminant d'une matrice carrée

Déterminant d'une matrice carrée

Il existe une unique application $\det \mid \begin{matrix} \mathfrak{M}_n(\mathbb{K}) & \rightarrow & \mathbb{K} \\ M & \rightarrow & \det(M) \end{matrix}$ telle

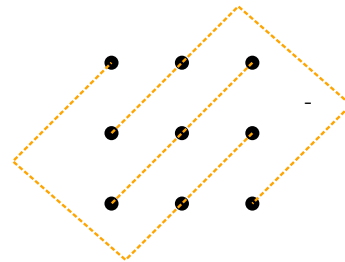
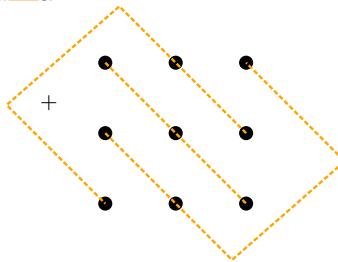
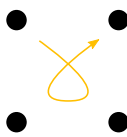
- \det est linéaire par rapport à chacune des colonnes de M
- \det est antisymétrique $\text{Permutation de deux colonnes} \Rightarrow \det \text{ change de signe}$
- $\det(I_n) = 1$

$$\begin{vmatrix} a_{1,1} & \cdots & a_{1,n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n,1} & \cdots & a_{n,n} \end{vmatrix}$$

Notation de Cauchy

Définition

Détermination du déterminant $n=2$ et $n=3$



Opération	Nom	Notation	det
$C_i \leftrightarrow C_j$	Permutation	$\mathcal{P}_{i,j}$	$-\det$
$C_i \leftarrow \lambda C_i$	Dilatation	$\mathcal{D}_{i,j}(\lambda)$	$\lambda \det$
$C_i \leftarrow C_i + \lambda C_{ji \neq j}$	Transvection	$\mathcal{T}_{i,j}(\lambda)$	\emptyset

$$\det(A) = \begin{vmatrix} A_{1,1} & \cdots & A_{1,n} \\ 0 & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & A_{n,n} \end{vmatrix} = \prod_{i=1}^n A_{i,i}$$

Pour $A \in \mathcal{D}_n(\mathbb{K}) \cup \mathcal{T}_n^+(\mathbb{K}) \cup \mathcal{T}_n^-(\mathbb{K})$

Même conclusion pour des opérations sur les lignes

⚠ Pour la matrice triangulaire, on fait une récurrence sur n et un développement sur la première colonne

Règles de calcul

⚠ Pas de sommes $\det(A+B) \neq \det(A) + \det(B)$

- $\det(AB) = \det(A) \times \det(B)$
- $\det(\lambda A) = \lambda^n \det(A)$
- $A \in GL_n(\mathbb{K}) \Leftrightarrow \det(A) \neq 0$: On a alors $\det(A^{-1}) = \frac{1}{\det(A)}$

⚠ On utilise $\text{rg}(A) = n$ donc $(C_1 - C_n)$ est une base de E d'où $\det \neq 0$

- $\det(A^T) = \det(A)$

⚠ Série de transformations élémentaires pour se ramener à une triangulaire inférieure et transposition du produit de matrices élémentaires

- $\det(u) = \det(\text{mat}_{\mathcal{B}}(u))$ Ne dépend pas de la base choisie

Déterminants par blocs

Pour des matrices carrées

$$\begin{vmatrix} A & \star \\ 0 & B \end{vmatrix} = \det(A) \det(B)$$

Généralisation :

$$\begin{vmatrix} A_1 & \star & \cdots & \star \\ 0 & A_2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \star \\ 0 & \cdots & 0 & A_n \end{vmatrix} = \prod_{i=1}^n \det A_i$$

Formules du développement d'un déterminant

DEF: On appelle **mineur** $\Delta_{i,j}$ de A d'indices (i,j) , le déterminant de la matrice A privée de la ligne i et de la colonne j

DEF: $(-1)^{i+j} \Delta_{i,j}$ est de **cofacteur** de A d'indices (i,j)

DEF: $((-1)^{i+j} \Delta_{i,j}) \in \mathfrak{M}_n(\mathbb{K})$ est appelée **comatrice** $_{\text{com}(A)}$ de A

Soit $n \geq 2$ et $A \in \mathfrak{M}_n(\mathbb{K}), \forall k \in \llbracket 1, n \rrbracket$,

- $\det(A) = \sum_{i=1}^n (-1)^{i+k} a_{i,k} \Delta_{i,k}$ Développement de $\det(A)$ selon la k^{e} colonne
- $\det(A) = \sum_{i=1}^n (-1)^{i+k} a_{k,i} \Delta_{k,i}$ Développement de $\det(A)$ selon la k^{e} ligne
- ▲ Utilisation de la n linéarité et opérations sur les colonnes puis les lignes

Formule de la comatrice

- $A \operatorname{com}(A)^T = \operatorname{com}(A)^T A = \det(A) I_n$
- ▲ On montre $C_{jj} = \det(A)$ et $C_{jk} = 0$ pour $C = \operatorname{com}(A)^T A$ par développement
- On a alors une expression de A^{-1} pour $A \in GL_n(\mathbb{K})$
- On peut montrer que $\det(A)$ est **polynomial** par rapport aux coefficients de A
- $\det(A + xB)$ est un polynôme de degré $\leq n$

Développement du déterminant

- On raye la ligne_{colonne} en question
- Pour chaque élément de la ligne_{colonne} rayée
 - Le signe est donné par la matrice des signes
 - On multiplie par l'élément
 - La matrice carrée résultant de la rayure de la colonne_{ligne} de l'élément

$$\begin{pmatrix} + & - & + & - \\ - & + & - & + \\ + & - & + & - \\ - & + & - & + \end{pmatrix}$$

$$\begin{array}{c|c} \begin{array}{ccc} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{array} & + \cdot \times \begin{array}{cc} \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \end{array} - \dots \end{array}$$

Méthodes de calcul

- Opérations élémentaires \leftrightarrow Pivot
- Développement suivant lignes ou colonne
- Utilisation de polynômes
- Développement par n -linéarité
- Dérivation
- Calcul de valeurs propres

Déterminant de Vandermonde

$$V_n(x_1, \dots, x_n) = \begin{vmatrix} 1 & x_1 & \dots & x_1^{n-1} \\ 1 & x_2 & \dots & x_2^{n-1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_n & \dots & x_n^{n-1} \end{vmatrix} = \prod_{1 \leq i < j \leq n} (x_j - x_i)$$

▲ Récurrence en utilisant des opérations élémentaires puis un développement par rapport à la première colonne

- $V(a, b, c) = (c - b)(c - a)V(a, b) = (c - b)(c - a)(b - a)$
- $V(x_1, \dots, x_n) = (x_n - x_{n-1}) \dots (x_n - x_1) V(x_1, \dots, x_{n-1})$

3 Systèmes linéaires

- DEF: On appelle équation linéaire une équation du type $(E) : f(x) = b$ où $f \in \mathcal{L}(E, F)$
- On note \mathcal{S}_E l'ensemble des solutions : l'équation est compatible si $\mathcal{S}_E \neq \emptyset$
 - $f(x) = 0$ est l'équation homogène associée à (E)

- (E) est compatible $\Leftrightarrow b \in \text{Im}(f)$
- $\mathcal{S}_E = \mathcal{S}_H + x_0$ où x_0 est une solution particulière
- Superposition : Si $\begin{cases} f(x_1) = b_1 \\ f(x_2) = b_2 \end{cases}$ alors $f(\lambda_1 x_1 + \lambda_2 x_2) = \lambda_1 b_1 + \lambda_2 b_2$

Cas	f	(E)
$\text{rg}(f) = \dim(F)$	Surjective	Compatible
$\text{rg}(f) < \dim(F)$	Non surjective	Pas toujours compatible
$\text{rg}(f) = \dim(E)$	Injective	Compatible \Rightarrow Unicité
$\text{rg}(f) < \dim(E)$	Non injective	Compatible \nRightarrow Unicité
$\text{rg}(f) = \dim(E) = \dim(F)$	Bijective	Existence et unicité

- Un système linéaire se traduit matriciellement

$$AX = B$$

- $A = \text{mat}_{\mathcal{E}, \mathcal{F}}(f)$ est la matrice de \mathcal{S}_E
- X est le vecteur colonne des coordonnées de x dans \mathcal{E}
- B est le vecteur colonne des coordonnées de b dans \mathcal{F}

- \mathcal{S}_E est compatible $\Leftrightarrow B \in \text{vect}(C_1 - C_{\dim(E)})$

Systèmes de Cramer

- \mathcal{S}_E est un système de Cramer si A est inversible
- Soit $\dim(E) = \dim(F)$ et $\det(A) \neq 0 \Leftrightarrow f$ bijective
- Il existe une unique solution $X = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_p \end{pmatrix}$ où $x_i = \frac{\det(C_1 - C_{i-1}BC_{i+1} - C_n)}{\det(A)}$

▲ n linéarité en exprimant B

4 Géométrie

Orientation d'un espace vectoriel

- On fixe \mathcal{B} une base
- Pour \mathcal{B}' on définit l'orientation comme
 - Directe si $\det_{\mathcal{B}}(\mathcal{B}') > 0$
 - Indirecte si $\det_{\mathcal{B}}(\mathcal{B}') < 0$
- (E, \mathcal{B}) est alors un \mathbb{K} -ev orienté

Points alignés

- (M_1, M_2, M_3) alignés $\Leftrightarrow \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \end{vmatrix} = 0$

\Rightarrow On part du système et on inclut $ax + by = c$
 \Leftarrow Existence d'une RDL entre les lignes



- Équation d'une droite passant par deux points

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ x_1 & x_2 & x \\ y_1 & y_2 & y \end{vmatrix} = 0$$

Points coplanaires

- (M_1, M_2, M_3, M_4) coplanaires $\Leftrightarrow \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \\ y_1 & y_2 & y_3 & y_4 \\ z_1 & z_2 & z_3 & z_4 \end{vmatrix} = 0$
- Équation d'un plan passant par trois points : $\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ x_1 & x_2 & x_3 & x \\ y_1 & y_2 & y_3 & y \\ z_1 & z_2 & z_3 & z \end{vmatrix} = 0$

Points cocycliques

- (M_1, M_2, M_3, M_4) cocycliques $\Leftrightarrow \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \\ y_1 & y_2 & y_3 & y_4 \\ x_1^2 + y_1^2 & x_2^2 + y_2^2 & x_3^2 + y_3^2 & x_4^2 + y_4^2 \end{vmatrix} = 0$
- \Rightarrow Les points appartiennent à $x^2 + y^2 + ax + by + c = 0$ RDL entre les lignes
 \Leftarrow Il existe un cercle passant par 3 points on montre que le quatrième y est aussi
- Équation du cercle *circonsrit* passant par trois points *non aplatis* : $\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ x_1 & x_2 & x_3 & x \\ y_1 & y_2 & y_3 & y \\ x_1^2 + y_1^2 & x_2^2 + y_2^2 & x_3^2 + y_3^2 & x^2 + y^2 \end{vmatrix} = 0$

Points cosphériques

- $(M_1, M_2, M_3, M_4, M_5)$ cosphériques $\Leftrightarrow \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ x_1 & x_2 & x_3 & x_4 & x_5 \\ y_1 & y_2 & y_3 & y_4 & y_5 \\ z_1 & z_2 & z_3 & z_4 & z_5 \\ x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 & x_2^2 + y_2^2 + z_2^2 & x_3^2 + y_3^2 + z_3^2 & x_4^2 + y_4^2 + z_4^2 & x_5^2 + y_5^2 + z_5^2 \end{vmatrix} = 0$
- \Rightarrow Équation d'une sphère passant par 4 points non coplanaires

Concurrence

- $\mathcal{D}_1, \mathcal{D}_2, \mathcal{D}_3$ concourantes ou parallèles $\Leftrightarrow \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{vmatrix} = 0$ où $\mathcal{D}_i : a_i x + b_i y = c_i$
- \Rightarrow On distingue les cas concurrence et parallèles
 \Leftarrow On distingue $\text{rg}(A) = 1$ et $\text{rg}(A) = 2$ pour lequel on prend un point dans l'intersection de deux droites, on applique les formules de Cramer et un développement pour montre qu'il appartient à la troisième
- $\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2, \mathcal{P}_3, \mathcal{P}_4$ concourants ou parallèles $\Leftrightarrow \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 & a_4 \\ b_1 & b_2 & b_3 & b_4 \\ c_1 & c_2 & c_3 & c_4 \\ d_1 & d_2 & d_3 & d_4 \end{vmatrix} = 0$ où $\mathcal{P}_i : a_i x + b_i y + c_i z = d_i$

1 Éléments propres

Vecteur propre


Définition

- On dit que $x \in E$ est un vecteur propre de $u \in \mathcal{L}(E)$ associé à $\lambda \in \mathbb{K}$ si
 - $x \neq 0_E$
 - $u(x) = \lambda x$
- On note $E_\lambda(u) = \text{Ker}(u - \lambda \text{id}_E)$
- x est vecteur propre de $u \Leftrightarrow x \in E_\lambda(u) \setminus \{0_E\}$

Valeurs propres

Définition

- On dit que λ est valeur propre de u si $E_\lambda(u) \neq \{0\}$
- On appelle **spectre** de u l'ensemble de ses valeurs propres
D'où $\lambda \in \text{sp}(u) \Leftrightarrow E_\lambda(u) \neq \{0_E\}$
- Si $\lambda \in \text{sp}(u)$ on dit que $E_\lambda(u)$ est le sous-espace propre de u associé à λ


- Tous les vecteurs de $E_\lambda(u)$ sont des vecteurs propres sauf 0_E
- $E_0(u) = \text{Ker}(u)$
Corollaire : $0 \in \text{sp}(u) \Leftrightarrow u$ n'est pas injective
- Si $\lambda \neq 0, E_\lambda(u) \subset \text{Im}(u)$
- $$\begin{cases} \lambda \in \text{sp}(u - \alpha \text{id}_E) \Leftrightarrow \lambda + \alpha \in \text{sp}(u) \\ E_\lambda(u - \alpha \text{id}_E) = E_{\lambda+\alpha}(u) \end{cases}$$
- Une famille de vecteurs propres associés des valeurs propres distinctes est libre
 Récurrence sur la liberté de la famille

Propriétés

Sous-espace propre et somme directe

Une somme de sous-espaces propres associés à des valeurs propres distinctes est directe

Théorème

 On montre que $\varphi \begin{vmatrix} E_{\lambda_1}(u) & + & + & E_{\lambda_p}(u) \\ (x_1 - x_p) \end{vmatrix} \begin{matrix} \rightarrow E_{\lambda_1}(u) \times \dots \times E_{\lambda_p}(u) \\ \rightarrow x_1 + \dots + x_p \end{matrix}$ est injective $\Leftrightarrow \text{Ker}(\varphi) = 0$

Lien avec les matrices

Définition

- λ est valeur propre de A si $\exists X \in \mathfrak{M}_{n,1}(\mathbb{K}) \setminus \{0\}, AX = \lambda X$
 X est un vecteur propre de A

- On définit $\text{sp}(A)$ comme l'ensemble des valeurs propres de A
- $\lambda \in \text{sp}(\text{mat}_{\mathcal{B}}(u)) \Leftrightarrow \lambda \in \text{sp}(u)$
- On appelle sous-espace propre de A associé à λ noté $E_{\lambda}(A)$, $\text{Ker}(u - \lambda \text{id}_E)$ où u est l'ECA
Par abus de notation $\text{Ker}(u - \lambda \text{id}_E) = \text{Ker}(A - \lambda I_n)$

2 Polynôme caractéristique

- $\lambda \in \text{sp}(u) \Leftrightarrow u - \lambda \text{id}_E \notin GL(E) \Leftrightarrow \det(u - \lambda \text{id}_E) = 0$
- $\lambda \in \text{sp}(A) \Leftrightarrow A - \lambda I_n \notin GL_n(\mathbb{K}) \Leftrightarrow \det(A - \lambda I_n) = 0$

Polynôme caractéristique

- Matrice : $\chi_A(x) = \det(xI_n - A)$
- Endomorphisme : $\chi_u(x) = \det(\text{id}_E x - u)$

Lien avec le spectre

- $\lambda \in \text{sp}(A) \Leftrightarrow \chi_A(\lambda) = 0$
- $\lambda \in \text{sp}(u) \Leftrightarrow \chi_u(\lambda) = 0$

- $\chi_A = \chi_{A^T}$: On en déduit $\text{sp}(A) = \text{sp}(A^T)$
- A et B semblables $\Rightarrow \chi_A = \chi_B$: On en déduit $\text{sp}(A) = \text{sp}(B)$
- $\chi_u(x) = \chi_{\text{mat}_{\mathcal{B}}(u)}(x)$
- $\chi_{AB} = \chi_{BA}$

Forme du polynôme

- $\deg(\chi_A) = n$
- χ_A est unitaire
- Le coefficient de x^{n-1} est $-\text{tr}(A)$
- Le coefficient constant est $(-1)^n \det(A)$

$$\chi_A(x) = x^n - \text{tr}(A)x^{n-1} + \dots + (-1)^n \det(A)$$

Idem pour un endomorphisme



On se ramène aux colonnes et à la définition du polynôme

Polynôme caractéristique scindé

Si χ_A est scindé et en considérant $(x_1 - x_n)$ les racines comptées avec leur multiplicité

$$-\sum_{k=1}^n x_k = \text{tr}(A) \quad - \prod_{k=1}^n x_k = \det(A)$$



Relations coefficients-racines

Aspects polynomiaux

- $\lambda \in \text{sp}(A) \Leftrightarrow \lambda$ racine de χ_A Multiplicité de la valeur propre = Multiplicité de la racine
- $\chi_A(x) \in \mathbb{R}_n[X]$
- \Rightarrow Si $\lambda \in \mathbb{C} \setminus \mathbb{R}$ est racine d'ordre $\alpha \Rightarrow \bar{\lambda}$ est racine d'ordre α

$$\blacktriangle \mid AX = \lambda X \Rightarrow \overline{AX} = \overline{\lambda X} \Rightarrow A\bar{X} = \bar{\lambda} \times \bar{X}$$

- $\chi_u|_F | \chi_u$ si u stabilise F
- Si λ est valeur propre d'ordre α alors $1 \leq \dim(E_\lambda(u)) \leq \alpha$ *Ordre de la racine dans χ*
- $E_\lambda(u) = \text{Ker}(u - \lambda \text{id}_E)$, on considère une décomposition adaptée et on applique la proposition précédente en considérant λid_E
- Si λ est valeur propre simple de u_A alors $E_\lambda(u)_{E_\lambda(A)}$ est une droite vectorielle

3 Diagonalisation

- u est diagonalisable si il existe une base de vecteurs de E constituée de vecteurs propres de u
- A est diagonalisable si A est semblable à une matrice diagonale $A = P^{-1}DP$
- u est diagonalisable $\Leftrightarrow \text{mat}_B(u)$ est diagonalisable

- u diagonalisable $\Leftrightarrow \exists B', \text{mat}_{B'}(u) \in \mathcal{D}_n(\mathbb{K}) \Leftrightarrow E = \bigoplus_{k=1}^p E_{\lambda_k}(u)$
- $(3) \Rightarrow (2)$: Théorème de recollement sur les bases des E_{λ_i}
- $(2) \Rightarrow (3)$: On passe par le polynôme caractéristique de racines les coefs diagonaux et on regarde la dimension
- u est diagonalisable $\Leftrightarrow \begin{cases} \chi_u \text{ scindé sur } \mathbb{K} \\ \forall \lambda_i \in \text{sp}(A), \dim(E_{\lambda_i}(u)) = \alpha_i \text{ Ordre de } \lambda_i \end{cases}$
- *Corollaire : $\chi_u \chi_A$ scindé à racines simples $\Rightarrow u_A$ diagonalisable*
- On regroupe les valeurs propres dans la matrice par multiplicité et on étudie la dimension de chacun des espaces propres

Diagonaliser une matrice

1. Essayer de trouver assez de solutions évidentes pour pouvoir finir avec \det et tr
2. Résoudre $\det(xI_n - A)$
 - On calcule $\det(xI_n - A)$ sous forme factorisée
 - On détermine le spectre et une base des sous-espaces propres $E_\lambda(A) = \text{Ker}(A - \lambda I_n)$
 - On écrit $A = P^{-1}DP$ où
 - P est la matrice de passage dans la base des vecteurs propres
 - D est la matrice diagonales des valeurs propres associées



Un déterminant est défini comme un produit de valeurs propres



$0 \in \text{sp}(A) \Leftrightarrow A$ non inversible



$\text{rg}(J) = 1 \Rightarrow 0$ valeur propre d'ordre $= n - 1$ car $\dim_{E_0}(J) \leq \alpha$ et $n \in \text{sp}(A)$




Pour trouver les $E_\lambda(A)$ ou cherche les relations entre les colonnes de $\lambda I_n - A$

4 Trigonalisation

- u est trigonalisable si $\exists B', \text{mat}_{B'}(u) \in \mathcal{T}_n^+$
- A est trigonalisable si A est semblable à une matrice triangulaire supérieure $A = P^{-1}TP$

- Une matrice triangulaire supérieure est semblable à une matrice triangulaire inférieure
 - $\chi_{u \times_A}$ scindé $\Rightarrow u_A$ trigonalisable
- Corollaire : Dans $\mathfrak{M}_n(\mathbb{C})$ toute matrice donc tout endomorphisme est trigonalisable*

 Récurrence en complétant la base précédente en nouvelle base

- A nilpotente $\Leftrightarrow A$ semblable à une matrice de $\mathcal{T}_n^{++}(\mathbb{K}) \Leftrightarrow \chi_A(x) = x^n$
 - A nilpotente non nulle $\Rightarrow A$ non diagonalisable
- Corollaire : A de la forme $\alpha I_n + N_N$ est nilpotente $\Rightarrow A$ non diagonalisable*

Classification des matrices


Toute matrice est semblable à l'une de celles ci

$\mathfrak{M}_2(\mathbb{C})$	$\begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \mu \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \lambda & 1 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix}$		
$\mathfrak{M}_2(\mathbb{R})$	$\begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \mu \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \lambda & 1 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \lambda & -\mu \\ \mu & \lambda \end{pmatrix}$	
$\mathfrak{M}_3(\mathbb{C})$	$\begin{pmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & \nu \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \lambda & 1 & 0 \\ 0 & \lambda & 0 \\ 0 & 0 & \mu \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \lambda & 1 & 0 \\ 0 & \lambda & 1 \\ 0 & 0 & \lambda \end{pmatrix}$	
$\mathfrak{M}_3(\mathbb{R})$	$\begin{pmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & \nu \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \lambda & 1 & 0 \\ 0 & \lambda & 0 \\ 0 & 0 & \mu \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \lambda & 1 & 0 \\ 0 & \lambda & 1 \\ 0 & 0 & \lambda \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \lambda & -\mu & 0 \\ \mu & \lambda & 0 \\ 0 & 0 & \nu \end{pmatrix}$

5 Polynôme annulateur

Propriétés des polynômes

DEF: On définit le polynôme annulateur comme
$$\begin{cases} P(A) = a_0 I_n + \dots + a_p A^p \\ P(u) = a_0 \text{id}_E + \dots + a_p u^p \end{cases}$$

 $P(u)(x) \neq P(u(x)) \Rightarrow$ Ne pas écrire $(u(x))^p$

- $P(u)$ et $Q(u)$ commutent $\Rightarrow P(u) \circ Q(u) = (PQ)(u)$ Idem pour les matrices
- A et B semblables $\Rightarrow P(A)$ et $P(B)$ semblables
- $\lambda \in \text{sp}(A) \Rightarrow P(\lambda) \in \text{sp}(P(A))$


Polynôme annulateur

DEF: P est un polynôme annulateur de A_u si $P(A) = 0_{P(u)=0}$

- L'existence d'un tel polynôme a été démontrée mais il n'y a pas unicité
- $\lambda \in \text{sp}(A) \Rightarrow \lambda$ racine de $P_{\text{Annulateur}}$

La réciproque est fausse

- On peut trouver un polynôme annulateur de A dont les racines sont les valeurs propres de A

 On décompose un polynôme annulateur produit d'irréductibles et on considère les racines n'étant pas valeurs propres

Condition nécessaire et suffisante de diagonalisabilité

u_A est diagonalisable $\Leftrightarrow u_A$ annule un polynôme scindé à racines simples

\Rightarrow : On pose un polynôme annulant toutes les valeurs de la diagonale

\Leftarrow : Polynôme d'interpolation de Lagrange et caractérisation par la somme directe

– $\begin{pmatrix} A & \star \\ 0 & B \end{pmatrix}$ diagonalisable $\Rightarrow A$ et B diagonalisables

Δ On passe par le polynôme annulateur

– Corollaire : u diagonalisable $\Rightarrow u|_F^F$ diagonalisable

– Si u diagonalisable et F stable par u alors il existe une base de vecteurs propres de F

Théorème de Cayley Hamilton

– $\chi_{A_{\chi_u}}(A_u) = 0$

On forme une base de E à partir d'une base $(x, u(x), \dots, u^{p-1}(x))$ et l'on forme la matrice par blocs

Δ Le polynôme du bloc adapté divise celui de la matrice

6 Codiagonalisation

– $u \circ v = v \circ u \Rightarrow \begin{cases} \text{Ker} \\ \text{Im} \\ E_\lambda \end{cases}$ de l'un stable par l'autre

– $\begin{cases} u \circ v = v \circ u \\ u, v \text{ diagonalisables} \end{cases} \Rightarrow$ Ils sont diagonalisables dans une même base *Codiagonalisables*

Δ On étudie pour $\lambda_i \in \text{sp}(u)$, $v|_{E_{\lambda_i}^{E_{\lambda_i}(u)}}(u)$ et on recolle

– $\begin{cases} u \circ v = v \circ u \\ v \text{ diagonalisable} \\ u \text{ à spectre simple} \end{cases} \Rightarrow$ Ils sont diagonalisables dans une même base *Codiagonalisables*

– $\begin{cases} u \circ v = v \circ u \\ u, v \text{ trigonalisables} \end{cases} \Rightarrow$ Ils sont trigonalisables dans une même base *Cotrigonalisables*

Δ Récurrence sur la dimension : On étudie pour $\lambda_i \in \text{sp}(u)$, $v|_{E_{\lambda_i}^{E_{\lambda_i}(u)}}(u)$ et on complète x vp de u et v dont on a montré l'existence en une base avant d'appliquer à la sous-matrice la propriété au rang précédent

7 Applications

Équations matricielles $P(M) = A_M$ *diagonalisable*.

- On montre que A est diagonalisable *Scindé racines simples*
- On montre que A et M commutent \Rightarrow Codagonalisable
- On remplace l'équation par des matrices diagonales
- On résout le système

Calcul de A^n

- On diagonalise *ou à défaut trigonalise* pour simplifier les calculs de puissance

Suites mutlrécurrentes

- On remplace le système de suite par une équation matricielle $X_{n+1} = \begin{pmatrix} u_{n+1} \\ v_{n+1} \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} u_n \\ v_n \end{pmatrix}$
- On calcule $X_n = A^n X_0$ avec la méthode précédente

Réurrence linéaire d'ordre n

- On remplace le système de suite par une équation matricielle $X_{n+1} = \begin{pmatrix} u_{n+2} \\ u_{n+1} \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} u_{n+1} \\ u_n \end{pmatrix}$
 - On calcule $X_n = A^n X_0$ avec la méthode précédente
- $\chi_A(x)$ est l'équation caractéristique de l'équation

Systèmes différentiels

- On remplace le système par $X' = AX$ où $X = \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \end{pmatrix}$
- On diagonalise puis on effectue le changement $Y = P^{-1}X$ pour se ramener à $Y' = DY$
- On revient au système associé dont on résout les équations différentielles
- Dans le cas d'une trigonalisation il faudra résoudre les équations différentielles dans un ordre bien défini

8 Compléments de cours

- Si $\text{rg}(A) = 1$, A diagonalisable $\Leftrightarrow \text{tr}(A) \neq 0$
 - \Leftarrow : $\text{rg}(A) = 1 \Rightarrow A = CL \Rightarrow A^2 = \text{tr}(A)A$ et on passe par P annulateur et on montre qu'il est scindé racines simples_{CH}
 - \Rightarrow : Contraposée en repassant par $A^2 = \text{tr}(A)A$ pour montrer la nilpotence
- A et $\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ diagonalisable $\Rightarrow \begin{pmatrix} aA & bA \\ cA & dA \end{pmatrix}$ diagonalisable
 - On montre que pour Y et Z vecteurs propres de M et X_i base de vecteurs propres de A $(Y^T X_i \cup Z^T X_i)_{i \in \llbracket 1, n \rrbracket}$ forme une base de vecteurs propres
- Se généralise pour M de toutes dimensions
- f nilpotente $\Leftrightarrow \text{tr}(f^k) = 0 \forall k$
 - \Rightarrow : Polynôme caractéristique et expression
 - \Leftarrow : On part de la trigonalisation que l'on passe à la puissance avant de ramener l'équation à un système de Vandermonde

1 Généralités

Définition

On appelle **produit scalaire** sur $E_{\mathbb{R}\text{-ev}}$ toute application $\psi : E^2 \rightarrow \mathbb{R}$ vérifiant :

- Symétrie : $\psi(u, v) = \psi(v, u)$
- Bilinéarité :
$$\begin{cases} \psi(u + \lambda v, w) = \psi(u, w) + \lambda \psi(v, w) & \text{A gauche} \\ \psi(w, u + \lambda v) = \psi(w, u) + \lambda \psi(w, v) & \text{A droite} \end{cases} \quad \psi \text{ est symétrique} \Rightarrow \text{Une égalité suffit}$$
- Positivité : $\psi(u, u) \geq 0$
- Caractère défini : $\psi(u, u) = 0 \Leftrightarrow u = 0$

On note $\langle u | v \rangle$ ou $(u|v)$

Exemple

Espace	\mathbb{R}^n	$\mathfrak{M}_n(\mathbb{R})$	$\mathcal{C}^0([a, b], \mathbb{R})$	$\mathbb{R}_n[X]$	$u_n, \sum u_n^2 \text{ cv}$
Produit scalaire	$X^T Y = \sum_{i=1}^n X_i Y_i$	$\text{tr}(A^T B)$	$\int_{[a,b]} fg$	$\int_{[0,1]} PQ$	$\sum_0^\infty u_n v_n$

Définition

DEF: Un **espace préhilbertien** $(E, \langle \cdot | \cdot \rangle)$ réel est un \mathbb{R} -ev E muni d'un produit scalaire

DEF: Un **espace euclidien** est un espace préhilbertien de dimension finie

Norme

DEF: On définit la norme euclidienne : $N \left| \begin{array}{l} E \rightarrow \mathbb{R} \\ x \rightarrow \sqrt{(x|x)} \end{array} \right. \text{ Notée } \|x\|$

- $\|x\| \geq 0$
- $\|x\| = 0 \Rightarrow x = 0$
- $\|\lambda x\| = |\lambda| \|x\|$
- Inégalité triangulaire : $\|x + y\| \leq \|x\| + \|y\|$
- x est unitaire si $\|x\| = 1$
- $\frac{x}{\|x\|}$ est le vecteur unitaire où x a été normé
- **Cauchy-Schwarz** : $|(x|y)| \leq \|x\| \|y\|$ avec égalité $\Leftrightarrow x \propto y$
- Δ On passe par $P(\lambda) = (\lambda x + y | \lambda x + y)$ et on s'intéresse aux différents cas de Δ
- Identité de polarisation : $(x|y) = \frac{1}{4}(\|x + y\|^2 - \|x - y\|^2)$

Définition

Orthogonalité

DEF: x et y sont orthogonaux si $(x|y) = 0$ Noté $x \perp y$

Définition

- $F \perp G$ si $\forall (x, y) \in F \times G, x \perp y$

DEF: On appelle orthogonal de F : $F^\perp = \{y \in E, \forall x \in F, x \perp y\}$
C'est un sous-espace vectoriel

- $F \subset (F^\perp)^\perp$ L'inclusion peut être stricte en dimension infinie
- $F \subset G \Rightarrow G^\perp \subset F^\perp$
- $F \cap F^\perp = \{0\}$
- $(F + G)^\perp = F^\perp \cap G^\perp$

- Une somme de sev 2 à 2 orthogonaux est directe On note $F_1 \oplus \dots \oplus F_p$

▲ On montre l'injectivité de $f \mid \begin{array}{ccc} F_1 \times \dots \times F_p & \rightarrow & F_1 + \dots + F_p \\ (x_1, \dots, x_p) & \rightarrow & x_1 + \dots + x_p \end{array}$

- **Théorème de Pythagore** : $\|x + y\|^2 = \|x\|^2 + \|y\|^2 \Leftrightarrow x \perp y$

▲ Développement de $\|x + y\|^2$ et identification

- Une famille de vecteurs non nuls orthogonaux deux à deux est libre

DEF: Une famille est **orthogonale** si ces vecteurs sont orthogonaux deux à deux

DEF: Une famille est **orthonormale** si ses vecteurs sont unitaires et orthogonaux deux à deux

2 Bases orthonormées

- Une famille $(x_i)_{i \in I}$ est orthonormée si $\forall (i, j) \in I, (x_i | x_j) = \delta_{ij}$
- Cette famille étant libre, si elle est génératrice on dit que c'est une base orthonormée

On décompose x et y dans une base orthonormée : $x = \sum_i x_i e_i, y = \sum_i y_i e_i$

- $(x | y) = \sum_{i=1}^n x_i y_i$
- $\|x\| = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2}$
- $x_i = (x | e_i) \Rightarrow x = \sum_i (x_i | e_i) e_i$

- Soit \mathcal{B} une base orthonormée, $A = \text{mat}_{\mathcal{B}}(u) : A_{ij} = (e_i | u(e_j))$

- Tout espace euclidien admet une base orthonormée

▲ Récurrence en s'intéressant à $\varphi \mid \begin{array}{ccc} E & \rightarrow & \mathbb{R} \\ x & \rightarrow & (e_i | x) \end{array}$, forme linéaire dont le noyau forme une base avec e_i

- $E = F \oplus F^\perp$

F^\perp est le seul supplémentaire F dont tous les vecteurs sont orthogonaux à ceux de F

On l'appelle **supplémentaire orthogonal** et on note $F \oplus F^\perp$

▲ On montre la somme directe puis la décomposition de tout vecteur de E à l'aide d'une base orthonormée

- **TBON Incomplète** : On peut compléter une famille orthonormale en base orthonormée
- $(F^\perp)^\perp = F$

Caractérisation des formes linéaires dans E euclidien

$\exists! a \in E, \forall x \in E, \varphi(x) = (a|x)$

On montre que $\theta \begin{vmatrix} E & \rightarrow & E^* \\ a & \rightarrow & \theta(a) \end{vmatrix}$ est un isomorphisme où $\theta(a) \begin{vmatrix} E & \rightarrow & \mathbb{R} \\ x & \rightarrow & (a|x) \end{vmatrix}$

Pour H hyperplan $H = \{x \in E, (a|x) = 0\} \Rightarrow$ L'équation cartésienne de H est $(a|x) = 0$ est a est un vecteur normal

3 Projecteurs orthogonaux

DEF: Le projecteur de F parallèlement à F^\perp Noté p_F s'appelle le projecteur orthogonal sur F

- p projecteur est dit orthogonal si $\exists F, p = p_F$
- p projecteur orthogonal $\Leftrightarrow E = \text{Ker}(p) \oplus \text{Im}(p)$

- p est projecteur orthogonal $\Leftrightarrow \forall (x, y) \in E^2, (x|p(y)) = (p(x)|y)$

\Rightarrow : On décompose x et y sur $\text{Ker}(p) \oplus \text{Im}(p)$

\Leftarrow : On montre $E = \text{Ker}(p) \perp \text{Im}(p)$

- p est un projecteur orthogonal $\Leftrightarrow \forall x \in E, \|p(x)\| \leq \|x\|$

\Rightarrow : On décompose x et y sur $\text{Ker}(p) \oplus \text{Im}(p)$

\Leftarrow : On montre que pour $x \in \text{Ker}(p)$ et $y \in \text{Im}(p), (x|y) = 0$

- Soit F un sev de E euclidien de base orthonormée $(f_1 - f_p), p_F(x) = \sum_{i=1}^p (x|f_i) f_i$

On décompose $x \in E$ sur $F \oplus F^\perp$ et on se ramène à montrer que $x - \sum_{i=1}^p (x|f_i) f_i \in F^\perp$

- Corollaire : $\text{mat}_{BC}(p_F) = \sum_{i=1}^n F_i F_i^T$ où F_i est le vecteur des coordonnées de f_i Orthonormés dans BC

Distance à un sev

DEF: On appelle distance de x à $F : d(x, F) = \inf\{\|x - y\|, y \in F\}$

- $d(x, f) = \|x - p_F(x)\|$

On décompose x sur $F \oplus F^\perp$ et on exprime la distance avec Pythagore

- $d(x, f)^2 = \|x\|^2 - \|p_F(x)\|^2 = (x|x - p_F(x))$

Projection sur une droite ou un hyperplan

- Droite** $y = \text{vect}(a) : p_D(x) = \frac{(x|a)}{\|a\|^2} a$

- Hyperplan** a vecteur normal : $p_H(x) = x - \frac{(x|a)}{\|a\|^2} a$

Symétrie orthogonale

DEF: s est une symétrie de $E \Rightarrow E = \text{Ker}(s - \text{id}_E) \oplus \text{Ker}(s + \text{id}_E)$

DEF: On dit que s est une **symétrie orthogonale** si $\text{Ker}(s - \text{id}_E) \oplus \text{Ker}(s + \text{id}_E)$

$$- s_F = 2p_F - \text{id}$$

DEF: Une **réflexion** est une symétrie orthogonale par rapport à un hyperplan

$$- \text{Pour } a \text{ et } b \text{ distincts tel } \|a\| = \|b\| \text{ il existe une unique réflexion telle } s(a) = b$$

⚠ Analyse synthèse avec les propriétés des symétries et passant par un hyperplan $H = (a - b)^\perp$

Gram Schmidt *Transformation en famille orthonormée*

Soient $(a_1 - a_p)$, il existe une unique famille orthonormée $(e_1 - e_p)$ tel

$$- \forall k \in \llbracket 1, p \rrbracket, \text{vect}(a_1 - a_k) = \text{vect}(e_1 - e_k)$$

$$- \forall k \in \llbracket 1, p \rrbracket, (a_k | e_k) > 0$$

On construit de proche en proche par récurrence en "redressant" les vecteurs

$$- \forall k \in \llbracket 1, p \rrbracket, \text{vect}(a_1 - a_k) = \text{vect}(e_1 - e_k) \Rightarrow \text{Expression de } e_k \text{ en fonction des } (a_k, -, e_1, e_{k-1})$$

$$- (e_k | e_1) = - = (e_k | e_{k-1}) = 0 \Rightarrow \text{On redresse : } b_k = a_k - \sum_{j=1}^{k-1} (a_k | e_j) e_j$$

$$- \|e_k\| = 1 \Rightarrow \text{On norme}$$

$$- \forall k \in \llbracket 1, p \rrbracket, (a_k | e_k) > 0 \Rightarrow \text{Signe}$$

$$- \text{On peut obtenir une BON d'un espace euclidien en Gram-Schmidtant sa base tel } P \in \mathcal{T}_n^+(\mathbb{R}^+) \text{ et } p_{kk} = \frac{1}{\|e_k\|}$$

$$- \text{Pour } E = \mathbb{R}[X] \text{ il existe une BON échelonnée en degré}$$

4 Automorphismes orthogonaux

$$- \text{Dans } E \text{ euclidien } u \text{ conserve la norme} \Leftrightarrow u \text{ conserve le produit scalaire}$$

⚠ Identité de polarisation

DEF: Dans les deux cas on dit que u est **automorphisme orthogonal**

L'ensemble des automorphismes orthogonaux est noté $\mathcal{O}(E)$

$$- \mathcal{O}(E) \subset GL(E)$$

$$- \text{Symétries orthogonales} \in \mathcal{O}(E)$$

⚠ On décompose sur $F \oplus F^\perp$ et on applique Pythagore pour montrer la conservation de la norme

$$- \mathcal{O}(E) \text{ est un groupe pour la loi } \circ \text{ appelé groupe orthogonal de } E$$

$$- u \in \mathcal{O}(E) \Leftrightarrow u \text{ transforme une } \textit{toute} \text{ BON en BON}$$

$$- \text{Pour } u \in \mathcal{O}(E), u \text{ stabilise } F \Rightarrow u \text{ stabilise } F^\perp$$

$$- \begin{cases} u \in \mathcal{O}(E) \\ \lambda \in \text{sp}(u) \cap \mathbb{R} \end{cases} \Rightarrow \lambda \in \{-1, 1\}$$

⚠ u peut avoir des valeurs propres non réelles

⚠ u Réciproque fautive : $\text{sp}(u) \subset \{-1, 1\} \not\Rightarrow u \in \mathcal{O}(E)$

Matrices orthogonales

DEF: A est une matrice orthogonale si son Eca $\in \mathcal{O}(\mathbb{R}^n)$ *Produit scalaire canonique*

On note $\mathcal{O}_n(\mathbb{R})$ l'ensemble des matrices orthogonales de $\mathfrak{M}_n(\mathbb{R})$

- $A \in \mathcal{O}_n(\mathbb{R}) \Leftrightarrow A^T A = I_n$
- $\Leftrightarrow AA^T = I_n$
- \Leftrightarrow Les lignes_{colonnes} forment une BON de $\mathfrak{M}_{n,1}(\mathbb{R})_{\mathfrak{M}_{1,n}(\mathbb{R})}$
- $\mathcal{P}_{\mathcal{B}_{ON} \rightarrow \mathcal{B}_{ON}} \in \mathcal{O}_n(\mathbb{R})$
- $u \in \mathcal{O}(E) \Leftrightarrow \text{mat}_{\mathcal{B}_{ON}}(u) \in \mathcal{O}_n(\mathbb{R})$
- $A \in \mathcal{O}_n(E)_{u \in \mathcal{O}(E)} \Rightarrow \det(A)_{\det(u)} = \pm 1$
- \triangle Réciproque fautive : $\det(A) = \pm 1 \not\Rightarrow A \in \mathcal{O}(E)$

Groupe spécial orthogonal

- DEF: Groupe **spécial orthogonal** : $\mathcal{S}_O(E) = \{u \in \mathcal{O}(E), \det(u) = 1\}$
 Matrices spéciales orthogonales : $\mathcal{S}_{On}(E) = \{A \in \mathcal{O}_n(E), \det(A) = 1\}$
- Ce sont des sous-groupes de $\mathcal{O}(E)$ et $\mathcal{O}_n(E)$
 - $u \in \mathcal{S}_O(E) \Leftrightarrow \text{mat}_{\mathcal{B}_{ON}}(u) \in \mathcal{S}_{On}(\mathbb{R})$
- DEF: Soit (E, \mathcal{B}_0) un espace euclidien orienté, \mathcal{B} est une BON directe si
- $$\begin{cases} \mathcal{B} \text{ est une BON} \\ \det_{\mathcal{B}}(\mathcal{B}) > 0 \end{cases}$$
- $\mathcal{P}_{\mathcal{B}_{OND} \rightarrow \mathcal{B}'_{OND}} \in \mathcal{S}_{On}(E)$

5 Endomorphismes symétriques et antisymétriques

- DEF: u est un endomorphisme symétrique si $\forall (x, y) \in E^2, (u(x)|y) = (x|u(y))$
 On note $\mathcal{S}(E)$ l'ensemble de ces matrices
- DEF: u est un endomorphisme antisymétrique si $\forall (x, y) \in E^2, (u(x)|y) = -(x|u(y))$
 On note $\mathcal{A}(E)$ l'ensemble de ces matrices

\triangle Le caractère symétrique_{antisymétrique} dépend du produit scalaire choisi

- $u \in \mathcal{S}(E) \Leftrightarrow \text{mat}_{\mathcal{B}_{ON}}(u) \in \mathcal{S}_n(\mathbb{R})$
- $u \in \mathcal{A}(E) \Leftrightarrow \text{mat}_{\mathcal{B}_{ON}}(u) \in \mathcal{A}_n(\mathbb{R})$
- $u \in \mathcal{A}(E) \Leftrightarrow \forall x \in E, (u(x)|x) = 0$
- $u \in \mathcal{S}(E)_{\mathcal{A}(E)}, u \text{ stabilise } F \Rightarrow u \text{ stabilise } F^\perp$
- $u \in \mathcal{S}(E) \cap \mathcal{O}(E) \Leftrightarrow u \text{ est une symétrie orthogonale}$
- \Rightarrow : On montre le caractère symétrique _{$A^2 = I_n$} puis le caractère orthogonal _{$\text{Ker}(u - \text{id}_E) \perp \text{Ker}(u + \text{id}_E)$}
- \Leftarrow : On considère une décomposition sur $\text{Ker}(u - \text{id}_E) \oplus \text{Ker}(u + \text{id}_E)$

\triangle Symétrie \neq Symétrique

- $u \in \mathcal{S}(E)_{\mathcal{A}(E)} \Rightarrow \text{Ker}(u) \oplus \text{Im}(u)$
- $u \in \mathcal{S}(E) \Rightarrow$ Ses sep sont orthogonaux deux à deux

Théorème spectral

- $u \in \mathcal{S}(\mathbb{R}) \Rightarrow u$ diagonalisable dans une BON
- $A \in \mathcal{S}_n(\mathbb{R}) \Rightarrow u$ diagonalisable dans une BON
ie $\exists D \in \mathcal{D}_n(\mathbb{R}), \exists P \in \mathcal{O}_n(\mathbb{R}), A = PDP^{-1} = PDP^T$

Δ $A \in \mathcal{S}_n(\mathbb{C}) \Rightarrow A$ diagonalisable *Th complexe : $\overline{A}^T = A \Leftrightarrow A \in \mathcal{A}_n(\mathbb{C})$*

Lemme : χ_u est scindé sur \mathbb{R} On montre que toutes ses valeurs propres sont réelles

Δ Récurrence sur la dimension : On forme par $Hr(n)$ une BON de l'hyperplan : $\text{vect} \left(\frac{x}{\|x\|} \right)^\perp$ x vecteur propre

6 Étude de $\mathcal{O}(E)$ et $\mathcal{S}_O(E)$ en dimension 2**Notations**

DEF: Les éléments de $\mathcal{S}_O(E)$ sont appelés **notations**

- $\exists \theta \in \mathbb{R}, \text{mat}_{\mathcal{B}}(u) = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}$ qui ne dépend pas de la base \mathcal{O}_{ND} choisie

On dit que u est la notation d'angle θ Noté $R(\theta)$

Δ On repasse aux éléments en établissant les équations
$$\begin{cases} a^2 + c^2 = 1 \\ b^2 + d^2 = 1 \\ ab + cd = 0 \\ ad - bc = 1 \end{cases}$$
 du fait de la BOND et on en déduit les cos et sin

- $R \mid \begin{matrix} \mathbb{R} & \rightarrow & \mathcal{S}_O(E) \\ \theta & \rightarrow & R(\theta) \end{matrix}$ est un morphisme de groupe

Écriture complexe

$$Y = AX \Leftrightarrow \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \text{ D'où en posant } \begin{cases} z = x_1 + ix_2 \\ z' = y_1 + iy_2 \end{cases} \rightarrow z' = e^{i\theta} z$$

Calcul de θ à partir de l'image d'un vecteur

$$\cos(\theta) = \frac{(x|u(x))}{\|x\|^2} \quad \sin(\theta) = \frac{\det(x, u(x))}{\|x\|^2}$$

Soit $u \in \mathcal{O}(E) \setminus \mathcal{S}_O(E)$, \mathcal{B} une BOND et $A = \text{mat}_{\mathcal{B}}(u)$

- $\exists \theta \in \mathbb{R}, A = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ \sin(\theta) & -\cos(\theta) \end{pmatrix}$, Δ θ dépend de la BOND

- u est la réflexion par rapport à la droite dirigée par le vecteur $\left(\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e_1 + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e_2 \right)$ où $\mathcal{B} = (e_1, e_2)$

est la BOND choisie $\Leftrightarrow (\widehat{e_1}, a) = \frac{\pi}{2} [2\pi]$

- Δ
1. On établit des équations analogues que dans démo de la notation
 2. A est la matrice d'une symétrie orthogonale $\rightarrow \text{Ker}(A - I_n)$

Décomposition d'un automorphisme orthogonal

$u \in \mathcal{O}(E)$ est une réflexion ou le produit de deux réflexions

Δ Disjonction de cas sur le déterminant

7 Compléments de cours

- Soit f symétrique : $\forall x \in E(f(x)|x) \geq 0 \Leftrightarrow \text{sp}(f) \subset \mathbb{R}^+$

Δ | — \Rightarrow : $f(x) = \lambda x$
 — \Leftarrow : Théorème spectral et décomposition sur une BON

On dit que $f \in \mathcal{S}^+(E)$ est **symétrique positive**

Matriciellement pour $A \in \mathcal{S}_n(\mathbb{R})$: $\forall X \in \mathfrak{M}_{n,1}(\mathbb{R}), X^T A X \geq 0 \Leftrightarrow \text{sp}(f) \subset \mathbb{R}^+$

- Soit f symétrique : $\forall x \in E \setminus \{0_E\}, (f(x)|x) \geq 0 \Leftrightarrow \text{sp}(f) \subset \mathbb{R}_+^*$

On dit que $f \in \mathcal{S}^{++}(E)$ est **symétrique définie positive**

Matriciellement pour $A \in \mathcal{S}_n(\mathbb{R})$: $\forall X \in \mathfrak{M}_{n,1}(\mathbb{R}) \setminus \{0_E\}, X^T A X \geq 0 \Leftrightarrow \text{sp}(f) \subset \mathbb{R}_+^*$

Soit $A \in \mathcal{S}_n(\mathbb{R})$

- $\sup_{X \in \mathfrak{M}_{n,1}(\mathbb{R}) \setminus \{0\}} \frac{X^T A X}{X^T X} = \max \text{sp}(A)$
- $\inf_{X \in \mathfrak{M}_{n,1}(\mathbb{R}) \setminus \{0\}} \frac{X^T A X}{X^T X} = \min \text{sp}(A)$

Soit $A \in \mathcal{S}_n(\mathbb{R})$

- $\sup_{x \in E \setminus \{0\}} \frac{(f(x)|x)}{\|x\|^2} = \max \text{sp}(f)$
- $\inf_{x \in E \setminus \{0\}} \frac{(f(x)|x)}{\|x\|^2} = \min \text{sp}(f)$

Δ | Théorème spectral \rightarrow Décomposition sur la base de vecteurs propres \rightarrow Produit scalaire \rightarrow Inégalités \rightarrow Valeurs atteintes

- $A \in \mathcal{S}_n^+(\mathbb{R}) \Leftrightarrow \exists B \in \mathfrak{M}_n(\mathbb{R}), A = B^T B$

Δ | — \Rightarrow : Théorème spectral \rightarrow Existence d'une matrice diagonale de valeurs propres $\rightarrow A = P D P^T = P \Delta P^T = B^T B_{D=\Delta^2}$
 — \Leftarrow : On montre la symétrie puis la positivité

Corollaire : $A \in \mathcal{S}_n^{++}(\mathbb{R}) \Leftrightarrow \exists B \in GL_n(\mathbb{R}), A = B^T B$

- Soit $A \in \mathcal{S}_n^+(\mathbb{R}), \exists! B \in \mathcal{S}_n^+(\mathbb{R}), A = B^2$

Δ | — Existence : Théorème spectral \rightarrow Matrice diagonale de valeurs propres $\rightarrow A = P D P^T = P \Delta P^T = B^T B_{D=\Delta^2}$
 — Unicité *Difficile*

- Soient $(A, B) \in \mathcal{S}_n^{++}(\mathbb{R}) \times \mathcal{S}_n(\mathbb{R}), \exists C \in GL_n(\mathbb{R}), \exists D \in \mathcal{D}_n(\mathbb{R}), \begin{cases} A = C^T C \\ B = C^T D C \end{cases}$

Δ | $A \in \mathcal{S}_n^{++}(\mathbb{R}) \Rightarrow \exists M, A = M^T M \Leftrightarrow (M^T)^{-1} A M^{-1} = I_n$ et on considère $B' = (M^T)^{-1} D M^{-1}$ *Théorème spectral*

1 Dénombrement

<ul style="list-style-type: none"> – Applications de $\llbracket 1, p \rrbracket \rightarrow \llbracket 1, n \rrbracket$ – p uplets – Tirages ordonnés de p boules parmi n – Répartition de p boules numérotées dans n boîtes 	n^p
<ul style="list-style-type: none"> – Parties d'un ensemble à n éléments – Applications de $\llbracket 1, n \rrbracket \rightarrow \{0, 1\}$ – Issues de n Pile ou Face – Tirage simultané de boules parmi n 	2^n
<ul style="list-style-type: none"> – Applications injectives de $\llbracket 1, p \rrbracket \rightarrow \llbracket 1, n \rrbracket$ – Tirages ordonnés sans remise de p boules parmi n – p boules numérotées dans n boîtes <i>0 ou 1 boule par boîte</i> 	$\frac{n!}{(n-p)!}$
<ul style="list-style-type: none"> – Parties à p éléments de $\llbracket 1, n \rrbracket$ – Tirages simultanés de p boules parmi n – Applications strictement croissantes de $\llbracket 1, p \rrbracket \rightarrow \llbracket 1, n \rrbracket$ – Solutions de $\sum_{k=1}^n x_i = p, x_i \in \{0, 1\}$ 	$\binom{n}{p}$
<ul style="list-style-type: none"> – Partitions de $\llbracket 1, n \rrbracket$ en r ensembles de cardinaux p_1, \dots, p_r – Anagrammes 	$\binom{n-p_1}{p_1} - \binom{p_r}{p_r} = \frac{n!}{p_1! - p_r!}$
<ul style="list-style-type: none"> – Solutions de $\sum_{k=1}^n x_i = p$ – Applications croissantes de $\llbracket 1, p \rrbracket \rightarrow \llbracket 1, n \rrbracket$ – Tirages non ordonnés avec remise de p boules parmi n – Répartition de p boules indiscernables dans n boîtes 	$\binom{n+p-1}{p} \text{ Bâtons}$

2 Ensembles dénombrables

- DEF: E est **fini** si il existe $n \in \mathbb{N}$ tel qu'il existe une injection de E dans $\llbracket 1, n \rrbracket$
 On dit alors que le cardinal de E est $n_{\text{card}(E)} = n$
- DEF: On dit que E est **dénombrable** si \exists une bijection de E dans \mathbb{N}
 On a alors $\text{card}(E) = +\infty$
 On peut alors numéroté ses éléments *Écriture en extension*
- DEF: On dit que E est **au plus dénombrable** si il est fini ou dénombrable
- Si E dénombrable alors toute partie de E est au plus dénombrable
 - On suppose E dénombrable et $f : E \rightarrow F$ surjective alors F est au plus dénombrable
 - L'image d'un ensemble dénombrable par une application est un ensemble au plus dénombrable

3 Espaces probabilisés

Tribu

- DEF: \mathcal{A} est une tribu si
- $\Omega \in \mathcal{A}$
 - $\forall A \in \mathcal{A} \Rightarrow \Omega \setminus A = \bar{A} \in \mathcal{A}$
 - $\forall (A_n)_{n \in \mathbb{N}}$ d'éléments de \mathcal{A} , $\bigcup_{k=0}^{\infty} A_n \in \mathcal{A}$
- † Tribu pleine, vide, engendrée par $\mathcal{A}_{\{\Omega, \emptyset, A, \bar{A}\}}$

Résultat possible	$\omega \in \Omega$
Événement	$A \subset \Omega$
Événement élémentaire	$\{\omega\}$
A réalisé	$\omega \in A$
A implique B	$A \subset B$
A ou B	$A \cup B$
A et B	$A \cap B$
Contraire de A	$\complement_{\Omega} A$ ou \bar{A}
Événement impossible	\emptyset
Événement certain	Ω
A et B incompatibles	$A \cap B = \emptyset$

- DEF: On dit que \mathbf{P} est une probabilité sur Ω si
- $\mathbf{P}(\Omega) = 1$
 - $\forall (A, B) \in \mathcal{P}(\Omega)^2$
 $A \cap B = \emptyset \Rightarrow \mathbf{P}(A \cup B) = \mathbf{P}(A) + \mathbf{P}(B)$

- $\mathbf{P}(\emptyset) = 0$
- $\mathbf{P}\left(\bigcup_k A_k\right) = \sum_k \mathbf{P}(A_k)$ *Évènements incompatibles*
- Une probabilité est définie par la probabilité de ses évènements élémentaires
 \Rightarrow Il existe une unique probabilité telle $\mathbf{P}(\{\omega_i\}) = p_i$ Pour $(\omega_1 - \omega_n)$ et $(p_1 - p_n) \in \llbracket 0, 1 \rrbracket^2, \sum p_i = 1$

Probabilité uniforme

- DEF: Il existe une unique probabilité tq $\forall \omega \in \Omega, \mathbf{P}(\{\omega\}) = a$, a probabilité de ses évènements élémentaires
 \Rightarrow Il existe une unique probabilité tel $\mathbf{P}(\{\omega_i\}) = \frac{1}{n}$
- $\forall A \in \mathcal{P}(\Omega), \mathbf{P}(A) = \frac{\text{card}(A)}{\text{card}(\Omega)}$

- $\mathbf{P}(A \setminus B) = \mathbf{P}(A) - \mathbf{P}(A \cap B)$
- $A \subset B \Rightarrow \mathbf{P}(A) \leq \mathbf{P}(B)$

- $\mathbf{P}(A \cup B) = \mathbf{P}(A) + \mathbf{P}(B) - \mathbf{P}(A \cap B)$
- Crible : $\mathbf{P}\left(\bigcup_{i=1}^n A_i\right) = \sum_{k=1}^n (-1)^{k-1} \sum_{1 \leq i_1 < \dots < i_k \leq n} \mathbf{P}\left(\bigcap_{m=1}^k A_{i_m}\right)$

Probabilités sur un espace dénombrable

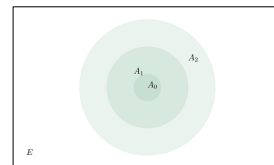
DEF: On appelle probabilité sur (Ω, \mathcal{A}) une application $\mathbf{P} : \mathcal{A} \rightarrow [0, 1]$ telle

- $\mathbf{P}(\Omega) = 1$
- \mathbf{P} σ -additive : $\mathbf{P}\left(\bigcup_{n=0}^{\infty} A_n\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{P}(A_n)$ Évènements incompatibles
- $\mathbf{P}(\emptyset) = 0$
- σ -additivité pour un ensemble fini d'évènements incompatibles : $\mathbf{P}\left(\bigcup_{k=0}^n A_k\right) = \sum_{k=0}^n \mathbf{P}(A_k)$

- Les évènements élémentaires ne peuvent être équiprobables sur $\mathcal{P}(\Omega)$ Infini dénombrable
 ▲ Par σ -additivité en faisant la disjonction $p = 0$ et $p > 0$
- Pour $\Omega = \{x_n, n \in \mathbb{N}\}$ dénombrable et p_n suite telle $\sum_{n=0}^{\infty} p_n = 1$
 Il existe une unique probabilité sur $(\Omega, \mathcal{P}(\Omega))$ tel $\mathbf{P}(\{x_k\}) = p_k \forall k$
 ▲ Analyse : On montre $\mathbf{P}(A) = \sum_{x_n \in A} p_n$ - Synthèse : On montre $\mathbf{P}(\bigcup_{n=0}^{\infty} A_n) = \sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{P}(A_n)$
- $\mathbf{P}(\bar{A}) = 1 - \mathbf{P}(A)$
- $A \subset B \Rightarrow \mathbf{P}(A) \leq \mathbf{P}(B)$
- $\mathbf{P}(A) + \mathbf{P}(B) = \mathbf{P}(A \cup B) + \mathbf{P}(A \cap B)$
- $\Rightarrow \mathbf{P}(A \cup B) \leq \mathbf{P}(A) + \mathbf{P}(B)$

Continuité croissante/décroissante.

- Si $(A_n)_{n \in \mathbb{N}} \in \mathcal{A}^{\mathbb{N}}$ est telle $A_n \subset A_{n+1} \forall n \in \mathbb{N}$, $\lim_{n \rightarrow +\infty} \mathbf{P}(A_n) = \mathbf{P}\left(\bigcup_{n=0}^{\infty} A_n\right)$
 - Si $(A_n)_{n \in \mathbb{N}} \in \mathcal{A}^{\mathbb{N}}$ est telle $A_{n+1} \subset A_n \forall n \in \mathbb{N}$, $\lim_{n \rightarrow +\infty} \mathbf{P}(A_n) = \mathbf{P}\left(\bigcap_{n=0}^{\infty} A_n\right)$
- \Rightarrow Sous additivité : $\mathbf{P}\left(\bigcup_{n=0}^{\infty} A_n\right) \leq \sum_{n=0}^{+\infty} \mathbf{P}(A_n)$



4 Conditionnement et indépendance

Probabilité conditionnelle

DEF: On appelle probabilité conditionnelle sachant $B : \mathbf{P}_B \left| \begin{array}{l} \mathcal{A} \rightarrow [0, 1] \\ A \rightarrow \frac{\mathbf{P}(A \cap B)}{\mathbf{P}(B)} \end{array} \right.$

Probabilités composées

- $\mathbf{P}(A \cap B) = \mathbf{P}(A)\mathbf{P}_A(B) = \mathbf{P}(B)\mathbf{P}_B(A)$
- $\mathbf{P}(A \cap B \cap C) = \mathbf{P}(A)\mathbf{P}_A(B)\mathbf{P}_{A \cap B}(C)$

- $\mathbf{P}\left(\bigcup_{i=1}^n A_i\right) = \mathbf{P}(A_1)\mathbf{P}_{A_1}(A_2)\mathbf{P}_{A_1 \cap A_2}(A_3) - \mathbf{P}_{\bigcap_{k=1}^{n-1} A_k}(A_n)$ Se simplifie si continuité décroissante
- **Bayes** : $\mathbf{P}_B(A) = \frac{\mathbf{P}(A)}{\mathbf{P}(B)}\mathbf{P}_A(B)$ Formule de révision des croyances

Formule des probabilités totales

DEF: On dit qu'une famille d'évènements d'un ep est un système complet d'évènements si

- $\bigcup_{i \in I} A_i = \Omega$
- $\forall (i, j) \in I^2, i \neq j \Rightarrow A_i \cap A_j = \emptyset$ Un seul évènement se réalise à chaque fois
- $\mathbf{P}(B) = \sum_{n=0}^{+\infty} \mathbf{P}_{A_n}(B)\mathbf{P}(A_n)$ Où (A_n) est une scc dénombrable

Valable également en cadre fini ou si (A_n) est une famille d'évènements tel $\begin{cases} 2 \text{ à } 2 \text{ incompatibles} \\ \mathbf{P}\left(\bigcup_{k=0}^{\infty} A_k\right) = 1 \end{cases}$

Évènements indépendants

DEF: A et B sont indépendants si $\mathbf{P}(A \cap B) = \mathbf{P}(A)\mathbf{P}(B)$

- Si $\mathbf{P}(B) > 0$ cette définition est équivalente à $\mathbf{P}_B(A) = \mathbf{P}(A)$

⚠ Incompatible \neq Indépendants

- A et B indépendants $\Leftrightarrow \overline{A}$ et $B_{(A, \overline{B})}$ ou $(\overline{A}, \overline{B})$ indépendants

DEF: $(A_i)_{i \in I}$ est une famille d'évènements 2 à 2 indépendants si $\forall (i, j) \in I^2, i \neq j \Rightarrow A_i$ et A_j indépendants

DEF: $(A_i)_{i \in I}$ est une famille d'évènements matriciellement indépendants si

$$\forall J \subset I \neq \emptyset, \mathbf{P}\left(\bigcap_{j \in J} A_j\right) = \prod_{j \in J} \mathbf{P}(A_j)$$

- Indépendance matricielle \Rightarrow Indépendance 2 à 2

1 Variable aléatoire

Variable aléatoire

DEF: Une variable aléatoire X est une application $X \begin{cases} \Omega & \rightarrow E \\ \omega & \rightarrow X(\omega) \end{cases}$

Si $E = \mathbb{R}$ la variable est dite réelle

- Soit $A \subset E$, $X^{-1}(A)$ est noté $\{X \in A\}$ En particulier on définit $\{X = x\}$ et $\{X \leq x\}$
- Les évènements $\{X = x\}$ pour $X \in X(\Omega)$ forment un système complet d'évènements Dit associé à X

Définition

Loi de probabilité

DEF: On appelle loi de X l'application $\mathbf{P}_X \begin{cases} X(\Omega) & \rightarrow [0, 1] \\ x & \rightarrow \mathbf{P}(X = x) \end{cases}$

- \mathbf{P}_X est une probabilité sur $X(\Omega)$

▲ On montre $\mathbf{P}_X(\emptyset) = 0$, $\forall (A, B) \in X(\Omega)^2, A \cap B = \emptyset \Rightarrow \mathbf{P}_X(A \cup B) = \mathbf{P}_X(A) + \mathbf{P}_X(B)$ et on admet le cas Ω dénombrable

- La loi de X est entièrement déterminée par la connaissance des $\mathbf{P}(X = x), x \in X(\Omega)$

Définition

Loi conditionnelle

- Pour $A \in \mathcal{P}(X(\Omega))$, on appelle loi conditionnelle de X sachant A : $\mathbf{P}_{X|A} \begin{cases} X(\Omega) & \rightarrow [0, 1] \\ x & \rightarrow \mathbf{P}_A(X = x) \end{cases}$
- C'est une probabilité sur $X(\Omega)$

Définition

Loi	$X \mapsto$	$X(\Omega)$	\mathbf{P}	Exemples
Uniforme	$\mathcal{U}(E)$	E	$\mathbf{P}(X = k) = \frac{1}{\text{card}(E)}$	Tirage au hasard
Bernoulli	$\mathcal{B}(p)$	$\{0, 1\}$	$\begin{cases} \mathbf{P}(X = 1) = p \\ \mathbf{P}(X = 0) = 1 - p \end{cases}$	Expérience à deux issues
Binomiale	$\mathcal{B}(n, p)$	$\llbracket 0, n \rrbracket$	$\mathbf{P}(X = k) = \binom{n}{k} p^k (1 - p)^{n-k}$	n expériences indépendantes de loi $\mathcal{B}(p)$
Hypergéométrique	$\mathcal{H}(n, N, p)$	$\llbracket 0, n \rrbracket$	$\mathbf{P}(X = k) = \frac{\binom{N_1}{k} \binom{N_2}{n-k}}{\binom{N}{n}} = \frac{\binom{Np}{k} \binom{N(1-p)}{n-k}}{\binom{N}{n}}$	Tirages sans remise

Exemple

2 Variables aléatoires discrètes

DEF: Une variable aléatoire sur $(\Omega, \mathcal{A}, \mathbf{P})$ est appelée variable aléatoire discrète
C'est une application de $\Omega \rightarrow E$: l'image réciproque des éléments de $X(\Omega) \subset \mathcal{A}$

- $X(\Omega)$ est une énumération tel $\mathbf{P}(X = x_n) \in [0, 1], \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{P}(X = x_n) = 1$

Définition

- Réciproquement : Il existe une unique probabilité tel
$$\begin{cases} \mathbf{P}(X = x_n) = p_n \\ \sum^{\infty} p_n = 1 \end{cases}$$

Fonction de répartition

- DEF: On définit $F_X \Big| \begin{matrix} \mathbb{R} \rightarrow [0, 1] \\ x \rightarrow \mathbf{P}(X \leq x) \end{matrix}$ qui s'appelle fonction de répartition de X
- F_X est croissante
 - $\lim_{x \rightarrow -\infty} F_X(x) = 0$
 - $\lim_{x \rightarrow +\infty} F_X(x) = 1$

Couples de variables discrètes

- DEF: $(X, Y) \Big| \begin{matrix} \Omega \rightarrow X(\Omega) \times Y(\Omega) \\ \omega \rightarrow (X(\omega), Y(\omega)) \end{matrix}$ est une variable aléatoire discrète

Sa loi de probabilité est appelée loi conjointe de X et Y

Elle est déterminée par $\mathbf{P}(X = x_i, Y = y_j), (x_i, y_j) \in X(\Omega) \times Y(\Omega)$

- DEF: Les lois de probabilités de X et Y sont appelées lois marginales de (X, Y)

- La loi conjointe permet de déterminer les lois marginales : $\mathbf{P}(X = i) = \sum_{j \in Y(\Omega)} \mathbf{P}(X = i, Y = j)$

⚠ Les lois marginales ne permettent pas de déterminer la loi conjointe

- Si $X(\Omega)$ et $Y(\Omega)$ finis, on représente la loi conjointe par une matrice
$$\begin{cases} a_{ij} = \mathbf{P}(X = x_i, Y = y_j) \\ \mathbf{P}(X = x_i) = \sum_{j=1}^p a_{ij} \\ \mathbf{P}(X = x_j) = \sum_{i=1}^n a_{ij} \end{cases}$$

Loi conditionnelle

- DEF: Loi conditionnelle de Y sachant $X = x : \mathbf{P}(X = x) > 0, \mathbf{P}_{X=x}(Y = y) = \frac{\mathbf{P}(X = x, Y = y)}{\mathbf{P}(X = x)}$

- On peut déterminer la loi conjointe à partir des lois marginales et des lois conditionnelles

📌 $\mathbf{P}(X = x, Y = y) = \mathbf{P}(X = x) \times \mathbf{P}_{X=x}(Y = y)$

Variables indépendantes

- DEF: X et Y sont indépendantes si $\forall (x, y) \in X(\Omega) \times Y(\Omega), (X = x)$ et $(Y = y)$ sont indépendantes
Soit $\mathbf{P}(X = x, Y = y) = \mathbf{P}(X = x)\mathbf{P}(Y = y)$

- Si X et Y indépendants,
$$\begin{cases} A \subset X(\Omega) \\ B \subset Y(\Omega) \end{cases} \Rightarrow \mathbf{P}(X \in A, Y \in B) = \mathbf{P}(X \in A)\mathbf{P}(Y \in B)$$
- X et Y indépendants $\Rightarrow f(X)$ et $g(Y)$ indépendants

- DEF: On dit que $(X_1 - X_n)$ sont mutuellement indépendants si

$\forall (x_1 - x_n) \in X_1(\Omega) \times \dots \times X_n(\Omega), \mathbf{P}(X_1 = x_1, \dots, X_n = x_n) = \mathbf{P}(X_1 = x_1) \dots \mathbf{P}(X_n = x_n)$

- Toute sous-famille de variables mutuellement indépendantes l'est aussi
- $(X_1 - X_n)$ mutuellement indépendants $\Rightarrow (f_1(X_1) - f_n(X_n))$ mutuellement indépendants

Lemme des coalitions

Soient $(X_1 - X_n)$ mutuellement indépendantes et $\forall k \in \llbracket 1, n \rrbracket$ $\begin{cases} \varphi : \mathbb{R}^k \rightarrow \mathbb{R} \\ \psi : \mathbb{R}^{n-k} \rightarrow \mathbb{R} \end{cases}$

$Y = \varphi(X_1 - X_k)$ et $Z = \psi(X_{k+1} - X_n)$ sont indépendantes

Lois usuelles sur \mathbb{N}

Loi	$X \hookrightarrow$	$X(\Omega)$	\mathbf{P}	Exemples
Géométrique	$\mathcal{G}(E)$	\mathbb{N}	$\begin{cases} \mathbf{P}(X=0)=0 \\ \mathbf{P}(X=k)=p(1-p)^{k-1} \end{cases}$	Premier succès
Poisson	$\mathcal{P}(\lambda)$	\mathbb{N}	$\mathbf{P}(X=k)=e^{-\lambda} \frac{\lambda^k}{k!}$	Loi des évènements rares
Binomiale négative	$\mathcal{B}_-(n, p)$	\mathbb{N}	$\mathbf{P}(T_n=m) = \binom{m-1}{n-1} p^n (1-p)^{m-n}$	n^{e} succès = m^{e} tentative

3 Espérance

– X est d'espérance finie si la série $\sum_{n \in I} x_n \mathbf{P}(X = x_n)$ est absolument convergente

DEF: $\mathbf{E}(X) = \sum_{n \in I} x_n \mathbf{P}(X = x_n)$ *Moyenne pondérée des valeurs de X*

– Si X est d'espérance finie $\mathbf{E}(X)$ ne dépend pas de l'ordre d'énumération

– Si $X(\Omega)$ est fini alors X est d'espérance finie

– Si $X(\Omega) \in [a, b]$ alors $\mathbf{E}(X) \in [a, b]$

DEF: X est centrée si $\mathbf{E}(X) = 0$

– Si X est à valeurs dans \mathbb{N} alors $\mathbf{E}(X) = \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{P}(X \geq n)$

▲ On considère $\mathbf{P}(X = n) = \mathbf{P}(X \geq n) - \mathbf{P}(X \geq n+1)$ et on injecte dans l'espérance étudiée jusqu'à N
 On se ramène à mq $N \mathbf{P}(X \geq n+1) \xrightarrow{N \rightarrow 0} 0$: on considère l'union des $(X = k)$ et on se ramène au reste d'une série convergente

– Si X est constante on dit qu'elle est déterministe. On a alors $\mathbf{E}(X) = \text{cste}$

Théorème de transfert

Pour $f : X(\Omega) \rightarrow \mathbb{R}$

– $f(X)$ est d'espérance finie $\Leftrightarrow \sum_{x_n \in X(\Omega)} f(x_n) \mathbf{P}(X = x_n)$ converge

– $\mathbf{E}(f(X)) = \sum_{x_n \in X(\Omega)} f(x_n) \mathbf{P}(X = x_n)$

– Linéarité : $\mathbf{E}(X + \lambda Y) = \mathbf{E}(X) + \lambda \mathbf{E}(Y)$

– Positivité : $X \geq 0 \Rightarrow \mathbf{E}(X) \geq 0$

– Croissance : $X \leq Y \Rightarrow \mathbf{E}(X) \leq \mathbf{E}(Y)$

– Corollaire : $\mathbf{E}(X) \leq \mathbf{E}(|X|)$

– $\mathbf{E}(X) = m \Rightarrow X - m$ est centrée

– X et Y indépendantes $\Rightarrow \mathbf{E}(XY) = \mathbf{E}(X)\mathbf{E}(Y)$

⚠ La réciproque est fausse

Fonction indicatrice

DEF: La fonction indicatrice est la variable aléatoire $\mathbb{1}_A$

$$\begin{cases} \Omega & \rightarrow \{0, 1\} \\ \omega & \rightarrow \begin{cases} 1 & \text{si } \omega \in A \\ 0 & \text{si } \omega \in A^c \end{cases} \end{cases}$$

- $\mathbb{1}_{A^c} = 1 - \mathbb{1}_A$
- $\mathbb{1}_{A \cap B} = \mathbb{1}_A \mathbb{1}_B$
- $\mathbf{E}(\mathbb{1}_A) = \mathbf{P}(A)$
- $\mathbb{1}_{\cap_{i \in I} A_i} = \prod_{i \in I} \mathbb{1}_{A_i}$
- $\mathbb{1}_{A \cup B} = \mathbb{1}_A + \mathbb{1}_B - \mathbb{1}_{A \cap B}$

Formule du crible

$$\begin{aligned} \mathbf{P}\left(\bigcup_{i=1}^n A_i\right) &= \mathbf{E}\left(\mathbb{1}_{\bigcup_{i=1}^n A_i}\right) \\ &= \mathbf{E}\left(1 - \mathbb{1}_{\bigcap_{i=1}^n A_i^c}\right) \\ &= 1 - \mathbf{E}\left(\prod_{i=1}^n \mathbb{1}_{A_i^c}\right) \quad \text{Linéarité de } \mathbf{E} \\ &= 1 - \mathbf{E}\left(\prod_{i=1}^n (1 - \mathbb{1}_{A_i})\right) \\ &= 1 - \mathbf{E}\left(\sum_{I \subset [1, n]} (-1)^{\#I} \prod_{i \in I} \mathbb{1}_{A_i}\right) \quad I : \text{Ensemble des indices où } \mathbb{1}_{A_i} \text{ est choisi} \\ &= 1 - \sum_{I \subset [1, n]} (-1)^{\#I} \mathbf{E}\left(\mathbb{1}_{\cap_{i \in I} A_i}\right) \quad \text{Linéarité de } \mathbf{E} \\ &= 1 - \sum_{I \subset [1, n]} (-1)^{\#I} \mathbf{P}\left(\bigcap_{i \in I} A_i\right) \\ &= \sum_{k=0}^n (-1)^{k-1} \sum_{\substack{I \subset [1, n] \\ \#I=k}} \mathbf{P}\left(\bigcap_{i \in I} A_i\right) \quad k \text{ est le choix de } \#I \end{aligned}$$

4 Variance

Moment

DEF: X admet un moment d'ordre k si X^k est d'espérance finie

- X admet un moment d'ordre $k \Rightarrow X$ admet un moment d'ordre $j, \forall j \in [1, k]$
- Si X admet un moment d'ordre 2, X est d'espérance finie
- Si X admet un moment d'ordre 2 alors $X - \mathbf{E}(X)$ aussi

Variance

DEF: $\mathbf{V}(X) = \mathbf{E}((X - \mathbf{E}(X))^2)$ si X admet un moment d'ordre 2

DEF: $\sigma(X) = \sqrt{\mathbf{V}(X)}$ est l'écart type de X

- $\mathbf{E}(X)$ mesure la valeur moyenne alors que $\mathbf{V}(X)$ mesure l'écart à la moyenne

- **Huygens** : $\mathbf{V}(X) = \mathbf{E}(X^2) - \mathbf{E}(X)^2$
- $\mathbf{V}(aX + b) = a^2 \mathbf{V}(X)$
- X déterministe $\Rightarrow X$ nulle
- $\mathbf{V}(X) = 0 \Rightarrow X$ est constante presque sûrement $\exists m \in \mathbb{R}, \mathbf{P}(X = m) = 1$

Variable aléatoire centrée réduite

DEF: Une variable aléatoire est dite centrée réduite si $\mathbf{E}(X) = 0$ et $\sigma(X) = 1$

- Pour tout X , $\frac{X - \mathbf{E}(X)}{\sigma(X)}$ est centrée réduite

Espérance et variance de lois usuelles

Loi	$X \hookrightarrow$	$\mathbf{E}(X)$	$\mathbf{V}(X)$
Uniforme	$\mathcal{U}(a_1 - a_n)$	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i$	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i^2 - \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i \right)^2$
Bernoulli	$\mathcal{B}(p)$	p	$p(1-p)$
Binomiale	$\mathcal{B}(n, p)$	np	$np(1-p)$
Géométrique	$\mathcal{G}(p)$	$\frac{1}{p}$	$\frac{1-p}{p^2}$
Poisson	$\mathcal{P}(\lambda)$	λ	λ

Inégalités de Markov

Soit X une variable aléatoire discrète réelle admettant un moment d'ordre 2

$$- \mathbf{P}(|X| \geq t) \leq \frac{\mathbf{E}(|X|)}{t} \quad - \mathbf{P}(|X| \geq t) \leq \frac{\mathbf{E}(X^2)}{t^2}$$

On partitionne en deux ensembles $|x_i| \geq t$ et $|x_i| < t$ et on calcule $\mathbf{E}(|X|)$

On peut affiner l'inégalité avec un transfert pour arriver à quelque chose en ϵ^n

Inégalité de Bienaymé-Tchebychev

Soit X une variable aléatoire discrète réelle admettant un moment d'ordre 2 et $\epsilon > 0$

$$- \mathbf{P}(|X - \mathbf{E}(X)| \geq \epsilon) \leq \frac{\mathbf{V}(|X|)}{\epsilon^2}$$

Markov à $X - \mathbf{E}(X)$

$$- \mathbf{P}(|X - \mathbf{E}(X)| < \epsilon) \geq 1 - \frac{\mathbf{V}(|X|)}{\epsilon^2}$$

Probabilité que X s'écarte de la moyenne. Assez grossière

$$- \mathbf{V}\left(\sum_{i=1}^n X_i\right) = \sum_{i=1}^n \mathbf{V}(X_i) + 2 \sum_{1 \leq i < j \leq n} (\mathbf{E}(X_i X_j) - \mathbf{E}(X_i) \mathbf{E}(X_j))$$

$$- \text{En particulier : } \mathbf{V}(X + Y) = \mathbf{V}(X) + \mathbf{V}(Y) + 2(\mathbf{E}(XY) - \mathbf{E}(X) \mathbf{E}(Y))$$

$$- \mathbf{V}\left(\sum_{i=1}^n X_i\right) = \sum_{i=1}^n \mathbf{V}(X_i) \text{ dans le cas de variables deux à deux indépendantes. Indépendance mutuelle non nécessaire}$$

⚠ La réciproque est fautive : $\mathbf{V}(X + Y) = \mathbf{V}(X) + \mathbf{V}(Y) \not\Rightarrow X, Y$ indépendantes

Covariance

DEF: $\text{coV}(X, Y) = \mathbf{E}((X - \mathbf{E}(X))(Y - \mathbf{E}(Y)))$ est d'espérance finie

DEF: $\rho(X, Y) = \frac{\text{coV}(X, Y)}{\sigma(X)\sigma(Y)}$ est le coefficient de corrélation de X et Y Si $\sigma(X)\sigma(Y)$ est finie

$$- \text{coV}(X, Y) = \mathbf{E}(XY) - \mathbf{E}(X) \mathbf{E}(Y)$$

$$- \mathbf{V}(X + Y) = \mathbf{V}(X) + 2\text{coV}(X, Y) + \mathbf{V}(Y)$$

$$- X \text{ et } Y \text{ indépendantes} \Rightarrow \text{coV}(X, Y) = 0$$

⚠ Réciproque fautive

- **Cauchy-Schwartz** : $-1 \leq \rho(X, Y) \leq 1$
 Egalité : $|\rho(X, Y)| = 1 \Leftrightarrow \exists(a, \lambda) \in \mathbb{R}^2, \mathbf{P}(X + \lambda Y = a) = 1$

5 Complément sur les loi usuelles

Loi binomiale

- $\begin{cases} X \hookrightarrow \mathcal{B}(n, p) \\ Y \hookrightarrow \mathcal{B}(m, p) \end{cases} \Rightarrow X + Y \hookrightarrow \mathcal{B}(n + m, p)$
- $\begin{cases} X \text{ et } Y \text{ indépendantes} \\ \Delta \mid X_Y \text{ nombre de succès de } n_m \text{ épreuves de Bernoulli indépendantes} \end{cases}$

Loi géométrique

- $\mathbf{P}_{X>n}(X > n + k) = P(X > k)$ *Loi sans mémoire*
- X suit une loi sans mémoire $\Leftrightarrow X$ suit une loi géométrique
- $Y = \min(X_1 - X_n)_{X_i \hookrightarrow \mathcal{G}(p_i)} \hookrightarrow \mathcal{G}(A - (1 - p_1) - (1 - p_n))$
- $\Delta \mid \mathbf{P}(\min(X_1, X_2) > n) = \mathbf{P}(X_1 > n)\mathbf{P}(X_2 > n) = (1 - p_1)^n(1 - p_2)^n$

Loi de Poisson

- $\begin{cases} X \hookrightarrow \mathcal{P}(\lambda) \\ Y \hookrightarrow \mathcal{P}(\mu) \end{cases} \Rightarrow X + Y \hookrightarrow \mathcal{P}(\lambda + \mu)$
- $\begin{cases} X \text{ et } Y \text{ indépendantes} \\ \Delta \mid \mathbf{P}(X + Y = k) = \mathbf{P}\left(\bigcup_{j=0}^k (X = j, Y = k - j)\right) = \frac{e^{-(\lambda+\mu)}}{k!}(\lambda + \mu)^k \end{cases}$
- Généralisation $X_1 - X_n \hookrightarrow \mathcal{P}(\lambda_i)$ mutuellement indépendantes $\Rightarrow \sum_{i=1}^n X_i \hookrightarrow \mathcal{P}\left(\sum_{i=1}^n \lambda_i\right)$
- Lien avec la loi binomiale : $\begin{cases} X_n \hookrightarrow \mathcal{B}(n, p_n) \\ np_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} \lambda \end{cases} \Rightarrow \mathbf{P}(X_n = k) \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} e^{-\lambda} \frac{\lambda^k}{k!}$
- $\Delta \mid \mathbf{P}(X_n = k) = \binom{n}{k} p_n^k (1 - p_n)^{n-k} \Rightarrow \begin{cases} \binom{n}{k} \sim \frac{n^k}{k!} \\ p_n^k \sim \frac{\lambda^k}{n^k} \\ (1 - p_n)^{n-k} \sim e^{-\lambda} \end{cases}$

Approximation par la loi de poisson

- Conditions
 n grand ≥ 30 p_n petit ≤ 0.1 np_n assez petit ≤ 15
- On calcule $e^{-\lambda} \frac{\lambda^k}{k!}$ pour $\lambda = np_n$

Modélisation d'événements rares par la loi de Poisson

Soit un événement vérifiant

- Nombre de réalisation par intervalles de temps disjoints sont des vadr indépendantes
- Probabilité de réalisation \propto Temps
- Unité de temps suffisamment petite pour qu'il ne se produise presque sûrement qu'une fois par intervalle

On note

- t l'unité de temps
- α la probabilité de réalisation pendant t
- T un intervalle quelconque
- X la vadr du nombre de réalisations pendant T
- $\tau = \frac{T}{n}$ où $\tau \leq t$
- $\Rightarrow \alpha \frac{n}{t}$ est la probabilité de réalisation pendant τ

$$X \hookrightarrow \mathcal{B}\left(n, \frac{\alpha\tau}{t}\right) = \mathcal{B}\left(n, \frac{\alpha T}{nt}\right)$$

On peut approximer par $\mathcal{P}\left(\frac{\alpha T}{t}\right)$

6 Loi faible des grands nombres

On dit que $(X_n)_{n \in \mathbb{N}}$ sont identiquement distribués si

- (X_n) sont mutuellement indépendants
- (X_n) sont de mêmes lois

Loi faible des grands nombres

Pour $(X_n)_{n \in \mathbb{N}}$ une suite de vadr iid qui admettent un moment d'ordre 2

$$\forall \epsilon > 0, \mathbf{P}\left(\left|\frac{S_n}{n} - m\right| > \epsilon\right) \leq \frac{\sigma^2}{n\epsilon^2}$$

$$\begin{aligned} - S_n &= \sum_{k=1}^n X_k \\ - m &= \mathbf{E}(X_i) \\ - \sigma &= \sqrt{\mathbf{V}(X_i)} \end{aligned}$$

▲ Tschebichev à $Y = \frac{S_n}{n}$

- “
- Corollaire : $\forall \epsilon > 0, \mathbf{P}\left(\left|\frac{S_n}{n} - m\right| > \epsilon\right) \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} 0$
 - Loi forte $\mathbf{P}\left(\frac{S_n}{n} \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} m\right) = 1$

7 Chaîne de Markov

DEF: Une chaîne de Markov est un système de n états : Le système change d'état à chaque itération

- A l'itération k , X_k décrit l'état dans lequel se trouve le système
- $\mathbf{P}_{X_0=y_0-X_k=y_k}(X_{k+1}=y_{k+1}) = \mathbf{P}_{X_k=y_k}(X_{k+1}=y_{k+1}) \Rightarrow$ L'état k ne dépend que de l'état précédent

- On représente sous forme matricielle avec $p_{ij} = \mathbf{P}_{X_k=i}(X_{k+1}=j) \Rightarrow$ Matrice de transition

“ La matrice de transition est stochastique $\sum \text{Lignes} = 1$

- X_k s'écrit comme un vecteur ligne $X_k = [x_1 \dots x_n]_{x_i} = \mathbf{P}(X_k = x_i)$
- On a alors $X_{k+1} = X_k A$

$$\mathbb{A} \quad \mathbf{P}(X_{k+1} = j) = \sum_{i=1}^n \mathbf{P}_{X_k=i}(X_{k+2} = j) \mathbf{P}(X_i = x_i) = \sum_{i=1}^n p_{ij} x_i$$

État absorbant

DEF: Un état est dit absorbant si $p_{i_0 i_0} = 1$

DEF: L'ensemble des états absorbants est appelé le bord

DEF: Une chaîne de Markov est dite absorbante si son bord est non vide et qu'on peut toujours le rejoindre

Règles de la moyenne

– Soit T une partie du bord d'une chaîne absorbante

$$m_i = \sum_{k=1}^n m_k p_{ik}$$

– m_j est la probabilité d'atteindre T à partir de l'état j
 \mathbb{A} FPT en considérant l'état suivant

$$d_i = 1 + \sum_{k=1}^n p_{ik} d_k$$

– d_j est la durée moyenne depuis j jusqu'à l'absorption

\mathbb{A} Soit X_i le nombre d'étapes jusqu'à absorption depuis i
 $\mathbf{E}(X) = \sum_{k=1}^n \mathbb{1}_{i \rightarrow k} (1 + Y_k)$ Nb sachant que la première est $i \rightarrow k$

1 Normes

1.1 Définitions

Norme

DEF: On dit que $\mathbf{N} : E \rightarrow \mathbb{R}$ est une **norme** si

- Axiome de séparation : $\forall x \in E, \mathbf{N}(x) \geq 0$ et $\mathbf{N}(x) = 0 \Leftrightarrow x = 0_E$
- Homogénéité : $\forall x \in E, \forall \lambda \in \mathbb{K}, \mathbf{N}(\lambda x) = |\lambda| \mathbf{N}(x)$
- Inégalité triangulaire : $\forall (x, y) \in E^2, \mathbf{N}(x + y) \leq \mathbf{N}(x) + \mathbf{N}(y)$

DEF: Un ev muni d'une norme est dit **normé** Noté (E, \mathbf{N})

DEF: Soit E muni d'une loi multiplicatrice ie Algèbre,

\mathbf{N} est **multiplicatrice** si $\exists c \in \mathbb{R}_+, \forall (x, y) \in E^2, \mathbf{N}(xy) \leq c\mathbf{N}(x)\mathbf{N}(y)$

Définition

Si E est préhilbertien réel ou euclidien, $\mathbf{N}(x) = \sqrt{(x|x)}$ est une norme

En particulier : Dans l'inégalité triangulaire Égalité, \Leftrightarrow Colinéaires de même sens $\exists \lambda \in \mathbb{R}_+, y = \lambda x$

— \mathbf{N} est euclidienne $\Leftrightarrow \varphi \left| \begin{array}{ll} E \times E & \rightarrow \mathbb{R} \\ (x, y) & \rightarrow \frac{1}{4}(\mathbf{N}^2(x+y) - \mathbf{N}^2(x-y)) \end{array} \right.$ est un produit scalaire

Propriétés

\mathbb{R}^* ou \mathbb{C}^*

- $\|x\|_1 = |x_1| + \dots + |x_n|$
- $\|x\|_2 = \sqrt{|x_1|^2 + \dots + |x_n|^2}$
- $\|x\|_\infty = \max(|x_1| + \dots + |x_n|)$

DEF: $\|x\|_p = (|x_1|^p + \dots + |x_n|^p)^{\frac{1}{p}}$ avec $p \in \mathbb{N}$
 — $\lim_{p \rightarrow +\infty} \|x\|_p = \|x\|_\infty$

“ $\|z\|_2 = \|\tilde{z}\|_2 \tilde{z} = (|z_1| + \dots + |z_2|) \in \mathbb{R}^n$

Exemple

⚠ Dans $E = \mathbb{R}^n$, $\|\cdot\|_2$ est une norme euclidienne alors que $\|\cdot\|_1$ et $\|\cdot\|_\infty$ ne sont pas euclidiennes

⚠ "Égalité dans l'inégalité triangulaire $\Leftrightarrow x$ et y colinéaires et de même sens" n'est vrai que pour une norme euclidienne

$\mathfrak{M}_{n,p}(\mathbb{R})$ ou $\mathfrak{M}_{n,p}(\mathbb{C})$

$$- \|A\|_1 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p |a_{ij}|$$

$$- \|A\|_2 = \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p |a_{ij}|^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$- \|A\|_\infty = \max_{\substack{1 \leq i \leq n \\ 1 \leq j \leq p}} |a_{ij}|$$

— Ce sont des normes multiplicatives ou normes d'algèbre

▲ Pour $\|\cdot\|_\infty$ on majore $|a_{ik}|$ par $\|A\|_\infty$
 Pour $\|\cdot\|_1$, On utilise $\|A\|_\infty \leq \|A\|_1 \leq n^2 \|A\|_\infty$

$\mathbb{K}[X]$

Soit $P = a_0 + a_1X + \dots + a_nX^n$

$$- \|P\|_1 = |a_0| + \dots + |a_n| = \sum_{i \in \mathbb{N}} |a_i|$$

$$- \|P\|_2 = \left(\sum_{i=1}^n |a_i|^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$- \|P\|_\infty = \max_{i \in \mathbb{N}} |a_i|$$

$$- \mathbf{N}_1(P) = \int_a^b |P(t)| dt$$

$$- \mathbf{N}_2(P) = \left(\int_a^b |P^2(t)| dt \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$- \mathbf{N}_\infty(P) = \sup_{[a,b]} |P(t)|$$

“ Si $E = \mathbb{R}[X]$, \mathbf{N}_2 est la norme associée au produit scalaire $(P|Q) = \int_a^b P(t)Q(t)dt$

$\mathcal{C}^0([a,b], \mathbb{R})$ ou $\mathcal{C}^0([a,b], \mathbb{C})$

$$- \mathbf{N}_1(f) = \int_a^b |f(t)| dt$$

$$- \mathbf{N}_2(f) = \sqrt{\int_a^b |f(t)|^2 dt}$$

$$- \mathbf{N}_\infty(f) = \max_{[a,b]} |f|$$

$$- \mathbf{N}_p = \left(\int_a^b |f(t)|^p dt \right)^{\frac{1}{p}}$$

$$- \mathbf{N}_p(f) \xrightarrow{p \rightarrow +\infty} \mathbf{N}_\infty(f)$$

“ Si $\mathcal{C}^0([a,b], \mathbb{R})$ est la norme associée au produit scalaire $(f|g) = \int_a^b f(t)g(t)dt$

Normes équivalentes

DEF: \mathbf{N}_1 et \mathbf{N}_2 sont équivalentes si $\exists(\alpha, \beta) \in \mathbb{R}_+^*, \forall x \in E, \alpha \mathbf{N}_1(x) \leq \mathbf{N}_2(x) \leq \beta \mathbf{N}_1(x)$

— L'équivalence des normes est une relation d'équivalence

— Pour deux normes équivalentes : \mathbf{N}_1 bornée $\Leftrightarrow \mathbf{N}_2$ bornée

— Pour deux normes équivalentes : $u_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} l$ pour $\mathbf{N}_1 \Leftrightarrow u_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} l$ pour \mathbf{N}_2

— En dimension finie, toutes les normes sont équivalentes

Conséquences

— Une partie bornée en dimension finie l'est pour toutes les normes

— Une suite qui converge vers l en dimension finie le fait pour toutes les normes

“ \mathbf{N}_1 et \mathbf{N}_2 équivalents : $\forall r > 0, \exists r' > 0, \forall x \in E, \mathbf{B}_{\mathbf{N}_1}(x, r') \subset \mathbf{B}_{\mathbf{N}_2}(x, r)$

1.2 Suites

Caractère borné

DEF: On dit que $A \subset E$ *evn* est bornée si $\exists M \in \mathbb{R}^+, \forall x \in A, \|x\| \leq M$

DEF: On dit que $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ est bornée si $\exists M \in \mathbb{R}^+, \forall n \in \mathbb{N}, \|u_n\| \leq M$

DEF: On dit que $f : A \subset E \rightarrow F$ *evn* est normée si $\exists M \in \mathbb{R}^+, \forall x \in A, \|f(x)\| \leq M$

“ Le caractère borné dépend a priori de la norme choisie

Convergence des suites

DEF: $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ tend vers l si $\|u_n - l\| \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} 0$

– Unicité de la limite

– $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ converge $\Rightarrow (u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ bornée

– $u_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} l \Rightarrow$ Ses sous-suites aussi

– $\begin{cases} u_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} l \\ v_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} l' \end{cases} \Rightarrow u_n + v_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} l + l'$

– $\lambda u_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} \lambda l$

– Si $\|\cdot\|$ est multiplicative alors $u_n v_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} ll'$

“ Le caractère convergent dépend a priori de la norme choisie

Relations de comparaisons

– $u_n = O(v_n) \Leftrightarrow \|u_n\| = O(v_n)_{(u_n)}$ est dominée par (v_n)

– $u_n = o(v_n) \Leftrightarrow \|u_n\| = o(v_n)_{(u_n)}$ est négligeable devant (v_n)

Convergence de la décomposition

– Soit $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ que l'on décompose dans \mathcal{B} : $u_n = \sum_{i=1}^p u_{n_i} e_i \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} l_i$

– Soit $l \in E$ décomposé dans \mathcal{B} : $l = l_1 e_1 + \dots + l_p e_p$

$u_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} l \Leftrightarrow \forall i \in \llbracket 1, p \rrbracket u_{n_i} \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} l_i$

\Rightarrow On utilise $\|\cdot\|_\infty$ - \Leftarrow On utilise $\|\cdot\|_1$

**1.3 Limite et continuité****Limite**

DEF: $f(x) \xrightarrow{x \rightarrow a \in \bar{A}} l$ si $\forall \epsilon > 0; \exists \alpha > 0, \forall x \in A, \|x - a\| \leq \alpha \Rightarrow \|f(x) - l\| \leq \epsilon$

– Il y a alors unicité de la limite

“ On considère $\alpha'' = \min(\alpha, \alpha')$ et $x \in \mathbf{B}(a, \alpha'') \cap A$ ie $a \in \bar{A}$ et on calcule $\|l - l'\|$

- $\begin{cases} f(x) \xrightarrow{x \rightarrow a} l \\ a \in A \end{cases} \Rightarrow l = f(a)$
 - Pour $I = [\alpha, +\infty[$, $]\alpha, +\infty[$ ou $]-\infty, +\infty[$
 $f(x) \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} l$ si $\forall \epsilon > 0, \exists M \in \mathbb{R}^+, \forall x \in I, x \geq M \Rightarrow \|f(x) - l\| \leq \epsilon$
 - $f : A \subset E \rightarrow \mathbb{R} \xrightarrow{x \rightarrow a \in \bar{A}} +\infty$ si $\forall M \in \mathbb{R}^+, \exists \alpha > 0, \forall x \in A, \|x - a\| \leq \alpha \Rightarrow f(x) \geq M$
 - **Caractérisation Séquentielle** : $f(x) \xrightarrow{x \rightarrow a} l \Leftrightarrow \forall (u_n)_{n \in \mathbb{N}} \in A^{\mathbb{N}}, u_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} a \Rightarrow f(u_n) \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} l$
- Δ \Rightarrow : Définition de la limite : Pour $u_n \rightarrow a, \exists N \in \mathbb{N}, \forall n \geq N \|u_n - a\| \leq \alpha \Rightarrow \|f(u_n) - l\| \leq \epsilon$
 \Leftarrow : Par contraposée : On construit la bonne suite en faisant varier $\alpha = \frac{1}{n+1}$ telle $u_n \rightarrow a$ et $f(u_n) \not\xrightarrow{n \rightarrow +\infty} l$ $\|f(u_n) - l\| > \epsilon$
- “” $f \xrightarrow{x \rightarrow a} +\infty \Leftrightarrow \forall (u_n)_{n \in \mathbb{N}} \in A^{\mathbb{N}}, u_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} a \Rightarrow f(u_n) \xrightarrow{x \rightarrow n} +\infty$
 $f \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} l \Leftrightarrow \forall (u_n)_{n \in \mathbb{N}} \in A^{\mathbb{N}}, u_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} +\infty \Rightarrow f(u_n) \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} l$

Continuité

DEF: f est continue en $a \Leftrightarrow f(x) \xrightarrow{x \rightarrow a} f(a)$

- **Prolongement** : Si $a \in \bar{A} \setminus A$ et $f(x) \xrightarrow{x \rightarrow a} l$ on peut prolonger f sur $A \cup \{a\}$ en définissant $\tilde{f} \Big|_x \begin{matrix} A \cup \{a\} \subset E \\ \rightarrow \\ x \end{matrix} \rightarrow$

$\text{“”} \mid f = \tilde{f}|_A$

- **Caractérisation Séquentielle** : f continue en $a \Leftrightarrow \forall (u_n)_{n \in \mathbb{N}} \in A^{\mathbb{N}}, u_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} a \Rightarrow f(u_n) \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} f(a)$

💡 La caractérisation séquentielle est la méthode la plus simple pour montrer qu'une fonction n'est pas continue ou n'a pas de limite

Limite à gauche et à droite

DEF: $f : I \subset \mathbb{R} \rightarrow F$ admet une limite à gauche_{droite} en $a \in \bar{A}$ si $f|_{I \cap]-\infty, a[}$ a une limite en a

DEF: f est continue à gauche_{droite} en a si $\lim_{\substack{x \rightarrow a \\ x < a > a}} f(x) = f(a)$

- f admet une limite en $a \Leftrightarrow f$ admet deux limites à gauche et à droite égales en a

$\Delta \Leftarrow : \alpha'' = \min(\alpha, \alpha'), \forall x \in [a - \alpha'', a + \alpha''], \|f(x) - l\| \leq \epsilon$

- f est continue en $a \Leftrightarrow f$ continue à gauche et à droite en a

Opérations sur les limites

- $\begin{cases} \lim_{x \rightarrow a} f = l \\ \lim_{x \rightarrow a} g = l' \end{cases} \Rightarrow \lim_{x \rightarrow a} \lambda f + \mu g = \lambda l + \mu l'$
- $\lim_{x \rightarrow a} fg = ll'$ Si F est une algèbre Norme multiplicative
- $\lim_{x \rightarrow a} f : A \subset E \rightarrow \mathbb{R} = l \in \mathbb{R}^*$ alors f ne s'annule pas sur un voisinage de a et $\lim_{x \rightarrow a} \frac{1}{f} = \frac{1}{l}$

- $\begin{cases} \lim_{x \rightarrow a} f = b \\ \lim_{x \rightarrow b} g = a \end{cases} \Rightarrow \lim_{x \rightarrow a} g \circ f = c$ Composition de limites infinies possible
- On combine les deux définitions de convergence en se donnant ϵ_g donnant α_g que l'on pose égal à ϵ_f donnant alors α_f

Relations de comparaison

- DEF: f est dominée par g au voisinage de a si
 $\exists \alpha > 0, \exists M \in \mathbb{R}_+, \forall x \in A, \|x - a\| \leq \alpha \Rightarrow \|f(x)\| \leq M \|g(x)\|$
- DEF: f est négligeable devant g au voisinage de a si
 $\forall \epsilon > 0, \exists \alpha > 0, \forall x \in A, \|x - a\| \leq \alpha \Rightarrow \|f(x)\| \leq \epsilon \|g(x)\|$

Continuité d'une partie $A \subset E$

DEF: On dit que $f \in \mathcal{C}^0(A, F)$ si f est continue en $a, \forall a \in A$

- $(f, g) \in \mathcal{C}^0(A, F)^2 \Rightarrow \begin{cases} f + g \in \mathcal{C}^0(A, F) \\ \lambda f \in \mathcal{C}^0(A, F) \\ f \times g \in \mathcal{C}^0(A, F) \end{cases}$

Fonctions coordonnées

- $\forall x \in A$ on décompose $f(x)$ dans \mathcal{B} : $f(x) = f_1(x)e_1 + \dots + f_n(x)e_n$
- DEF: $(f_1 - f_n)$ sont appelées fonctions coordonnées de f dans \mathcal{B}
 Ce sont des fonctions de $A \subset E$ dans \mathbb{K}
- f continue $\Rightarrow f_1 - f_n$ continue
- \triangleleft Continuité des applications partielles \nRightarrow Continuité de f
- \triangleleft On se ramène à la continuité de la décomposition

\triangleleft Ne pas confondre les fonctions coordonnées et les applications partielles

1.4 Applications lipschitziennes

- DEF: f est k -lipschitzienne si $\exists k \in \mathbb{R}^+, \forall (x, y) \in A^2, \|f(x) - f(y)\| \leq k \|x - y\|$
- f lipschitzienne $\Rightarrow f$ continue
- \triangleleft On pose $\alpha = \frac{\epsilon}{k}$ et $\|x - a\| \leq \alpha \Rightarrow \|f(x) - f(a)\| \leq \epsilon$
- $f + g, \lambda f$ et $f \circ g$ sont lipschitziennes
- f et g lipschitziennes et bornées $\Rightarrow fg$ est lipschitzienne
- \triangleleft Utilisation de la définition du caractère borné et de la norme multiplicative
- \triangleleft On simplifie $\|f(x)g(x) - f(x')g(x')\|$ en faisant apparaître $\pm f(x)g(x')$ pour majorer et montrer la lipschitzianité
- $u \in \mathcal{L}(E, F)$ continue $\Leftrightarrow u$ continue en 0 $\Leftrightarrow u$ bornée sur $S(0, 1) \Leftrightarrow u$ lipschitzienne

1.5 Applications linéaires et bilinéaires

Continuité des applications linéaires

En dimension finie, une application linéaire est continue

🔧 Décomposition sur une base et majoration à l'aide de $\|\cdot\|_\infty$

DEF: On dit que $B : E \times F \rightarrow G$ est bilinéaire si elle est linéaire par rapport à chacune des variables

- En dimension finie
 - $\exists k \in \mathbb{R}_+, \forall (x, y) \in E \times F, \|B(x, y)\| \leq k \|x\| \|y\|$
 - B est continue
- Généralisation : Une fonction p -linéaire en dimension finie est continue
- 🔧 Le déterminant : $A_k \rightarrow A \Rightarrow \det(A_k) \rightarrow \det(A)$

1.6 Norme subordonnée

DEF: $\|x\| = \sup_{x \in \mathbf{S}(0,1)} \|u(x)\|$

$$- \|x\| = \sup_{x \in E \setminus \{0_E\}} \frac{\|u(x)\|}{\|x\|}$$

$$- \forall x \in E, \|u(x)\| \leq \|u\| \|x\|$$

$$- \|u \circ v\| \leq \|u\| \times \|v\|$$

$$- \|u\| = \sqrt{\max \operatorname{sp} A^T A}$$

🔧 On pose $X = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}$ $\|u(x)\|^2 = \|AX\|^2 = X^T A^T A X$ or $A^T A \in \mathcal{S}_n(\mathbb{R})$

$$\min(\operatorname{sp}(A^T A)) \leq \frac{X^T A^T A X}{X^T X} \leq \max(\operatorname{sp}(A^T A)) \text{ puis passage à la borne sup}$$

2 Topologie

2.1 Définitions

Boules et sphères

- $\mathbf{B}_o(a, r) = \{x \in E, \|a - x\| < r\}$ est la boule ouverte de centre a et de rayon r
- $\mathbf{B}_f(a, r) = \{x \in E, \|a - x\| \leq r\}$ est la boule fermée de centre a et de rayon r
- $\mathbf{S}(a, r) = \{x \in E, \|a - x\| = r\}$ est la sphère de centre a et de rayon r



Une boule n'est pas forcément ronde

DEF: La boule unité est $\mathbf{B}_o(0, 1)$ ou $\mathbf{B}_f(0, 1)$

$$- \mathbf{S}(a, r) = \mathbf{B}_f(a, r) \setminus \mathbf{B}_o(a, r)$$

Ouverts

DEF: On dit que A est un ouvert de E si $\forall x \in A, \exists r > 0, \mathbf{B}_o(x, r) \subset A$

- *Interprétation : Un ouvert ne contient pas son bord*
- Une boule ouverte est un ouvert

✚ Dans $E = \mathbb{R}$ un intervalle ouvert est un ouvert

- Le caractère ouvert ne dépend pas de la norme équivalente choisie
- Une union d'ouverts est un ouvert
- Une intersection finie d'ouverts est un ouvert

Fermés

- On dit que $F \subset E$ est un fermé de E si \overline{F} est un ouvert de E
- Une union finie de fermés est un fermé
- Une intersection finie de fermés est un fermé

“

- E et \emptyset sont les seules parties de E à la fois ouvertes et fermées
- Il ya des parties qui sont ni ouvertes ni fermées

- Une boule fermée est un fermé
- Une sphère est un fermé
- **Caractérisation Séquentielle** : F est un fermé $\Leftrightarrow \forall (u_n)_{n \in \mathbb{N}} \in F^{\mathbb{N}}, u_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} l \Rightarrow l \in F$

ie Toute suite convergente converge dans F

- \Rightarrow : On suppose $l \in F$ et on montre $u_n \notin F$
- \Leftarrow : Par l'absurde on suppose A non ouvert $\Leftrightarrow \exists x \in A, \forall \epsilon > 0, \mathbf{B}_o(x, \epsilon) \not\subset A$

On choisit $r = \frac{1}{n}$ pour construire une suite de F convergeant en $x \in F$

- Un sev d'un \mathbb{K} evn fini est un fermé

⚡ Caractérisation séquentielle en décomposant l et u_n dans \mathcal{B} adaptée

Intérieur

DEF: $x \in A$ appartient à l'intérieur de A si $\exists r > 0, \mathbf{B}_o(x, r) \subset A$

On note $\overset{\circ}{A}$ l'intérieur de A

- A ouvert $\Leftrightarrow A = \overset{\circ}{A}$

Adhérence

DEF: $x \in E$ est un point adhérent de A si $\forall r > 0, \mathbf{B}_o(x, r) \cap A \neq \emptyset$

On note \overline{A} l'adhérence de A

- $\overset{\circ}{A} \subset A \subset \overline{A}$
- **Caractérisation Séquentielle** : $x \in \overline{A} \Leftrightarrow \exists (u_n)_{n \in \mathbb{N}} \in A^{\mathbb{N}}, u_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} x$

- \Rightarrow : A partir de la définition on forme une suite en faisant varier r
- \Leftarrow : La définition de la limite donne $u_n \in \mathbf{B}_o(x, r) \cap A$

- A fermé $\Leftrightarrow A = \overline{A}$

✚ $\overline{\mathbf{B}_o(a, r)} = \mathbf{B}_f(a, r)$

Frontière

DEF: $\text{fr}(A) = \overline{A} \setminus \overset{\circ}{A}$

✚ $\text{fr}(\mathbf{B}_o(a, r)) = \mathbf{S}(a, r)$

Densité

DEF: A est dense dans E si $\overline{A} = E$

DEF: A est dense dans $E \Leftrightarrow$ Tout élément de E est limite d'une suite valeurs dans A

– $GL_n(\mathbb{K})$ est dense dans $\mathfrak{M}_n(\mathbb{R})$

⚠ On considère (M_k) où $M_k = A - \frac{1}{k}I_n \notin GL_n(\mathbb{K})$ si $\frac{1}{k} \in \text{sp}(A)_{\text{Max } n \text{ valeurs}}$

– L'ensemble des matrices diagonalisables de $\mathfrak{M}_n(\mathbb{C})$ est dense dans $\mathfrak{M}_n(\mathbb{C})$ \triangleq Pas vrai dans $\mathfrak{M}_n(\mathbb{R})$

⚠ A peut se trigonaliser $A = PTP^{-1}$, $T_k = T + \text{diag}\left(\frac{1}{k^2} + \dots + \frac{n}{k^2}\right)$

On triture les pour avoir des coeffs diagonaux différents T diagonalisable si \neq APCR et on considère (M_k) où $M_k = PT_kP^{-1}$

Compacts

DEF: Un compact de E est une partie fermée et bornée

2.2 Image directe et image réciproque**Image réciproque des ouverts et fermés**

– L'image réciproque par une application continue d'un ouvert_{fermé} est un ouvert_{fermé}

✚

- Par continuité du déterminant et caractère ouvert de \mathbb{K}^* , $\det^{-1}(\mathbb{K}^*) = GL_n(\mathbb{K})$ est un ouvert
- $f \circ f - f$ est continue, comme $\{0_{\mathcal{L}(E,F)}\}$ est un fermé \Rightarrow L'ensemble des projecteurs est un fermé
- $A \times A^T$ est continue, comme $\{I_n\}$ est un fermé, $\mathcal{O}_n(\mathbb{R})$ est un fermé

De plus pour $A \in \mathcal{O}_n(\mathbb{R})$, $|A_{ij}| < 1$ d'où $\mathcal{O}_n(\mathbb{R})$ est borné \Rightarrow Compact

💡 Montrer A fermé_{ouvert} : Trouver une fonction continue par l'image réciproque de laquelle un ensemble fermé_{ouvert} donne A

⚠

2 Caractérisation séquentielle pour $u_n \in A$, $u_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} l \Rightarrow f(u_n) \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} f(l) \in B_B$ fermé d'où $l \in A$

1 On se ramène au cas précédent en montrant $f^{-1}(\mathbb{C}_F(B)) = \mathbb{C}_F(f^{-1}(B))$

– L'image d'un compact par une fonction continue est un compact

✚ L'image d'un segment est un segment

– Corollaire : Si A est un compact alors $f(A)_{Et \|f(A)\|}$ est un compact de \mathbb{R}

$f_{Et \|f\|}$ est donc bornée et atteint ses bornes

⚠ Compact et continu $\Rightarrow f(A)$ donc f bornés. On prend $\alpha - \frac{1}{n}$ qui n'est pas majorant et x_n tel $\alpha - \frac{1}{n} < f(x_n) \leq \alpha$
Or $f(x_n) \in f(A)$ est fermé donc $\alpha \in f(A)$

- Pour $f : E \rightarrow \mathbb{R}$ continue telle $\|f(x)\| \xrightarrow{\|x\| \rightarrow +\infty} +\infty$, f admet un minimum

🔺 On considère $B_f(0_E, R)$ où R est tel $\forall M, \|x\| \geq R \Rightarrow \|f(x)\| \geq M$ qui est un compact donc borné



Théorème de D'Alembert Gauss *Tout polynôme complexe admet une racine*

Par l'absurde on suppose $\forall z \in \mathbb{C}, P(z) \neq 0 \Rightarrow |P(z)| \neq 0$, on montre $\lim_{\|z\| \rightarrow +\infty} P(z) = +\infty$ d'où $|P(z)|$ admet un minimum sur \mathbb{C}



On contredit avec un autre minimum



- Image réciroque d'un ouvert_{fermé} est un ouvert_{fermé}
- Image directe d'un compact est un compact

1 Fonctions continues par morceaux

Subdivision d'un segment

DEF: On dit que σ est une subdivision de $[a, b]$ si $a = a_0 \leq a_1 \leq \dots \leq a_n = b$

DEF: La subdivision est dite régulière si $\forall i \in \llbracket 0, n-1 \rrbracket, a_{i+1} - a_i = cste$

- On a alors $a_{i+1} - a_i = \frac{b-a}{n}$ et $a_i = a_0 + i \frac{b-a}{n}$

DEF: $\delta = \max_{i \in \llbracket 0, n-1 \rrbracket} (a_{i+1} - a_i)$

DEF: σ_2 est plus fine que σ_1 si $\sigma_1 \subset \sigma_2$

C'est une relation d'ordre

- $\sigma = \sigma_1 \cup \sigma_2$ est plus fine que σ_1 et σ_2

Définition

Fonctions en escalier

DEF: $f : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ est une fonction en escalier si $\exists \sigma = \{a_0, \dots, a_n\}$ de $[a, b]$ telle $\forall i \in \llbracket 0, n-1 \rrbracket, f|_{]a_i, a_{i+1}[} = cste$

On dit que σ est adaptée à f

- Si σ_2 est plus fine que σ_1 adaptée à f alors σ_2 est aussi adaptée à f
- $\mathcal{E}([a, b], \mathbb{R})$ est une \mathbb{R} -algèbre \mathbb{R} -ev et anneau

▲ Pour montrer que $f + g$ est en escalier, on considère $\sigma'' = \sigma \cup \sigma'$

Définition

Fonctions affines par morceaux

DEF: f est affine par morceaux si $\exists \sigma = \{a_0, \dots, a_n\}, f|_{]a_i, a_{i+1}[}(x) = \lambda_i x + \mu_i$

- $\mathcal{A}([a, b], \mathbb{R})$ est un \mathbb{R} -ev

Définition

Fonctions continues par morceaux

DEF: f est continue par morceaux si $\exists \sigma = \{a_0, \dots, a_n\}, f|_{]a_i, a_{i+1}[}$ est continue et admet une limite à gauche et à droite en tout point de σ

- \mathcal{C}_M est une \mathbb{R} algèbre
- $\mathcal{E}([a, b], \mathbb{R}) \subset \mathcal{A}([a, b], \mathbb{R}) \subset \mathcal{C}_M([a, b], \mathbb{R})$

DEF: Sur un intervalle quelconque, on dit que $f \in \mathcal{C}_M(I, \mathbb{R})$ si $\forall J_{segment} \subset I, f|_J \in \mathcal{C}_M(J, \mathbb{R})$ Idem pour \mathcal{A} et \mathcal{E}

- Une fonction \mathcal{C}_M sur un segment est bornée

▲ On borne tous les segments prolongés par continuité en les points de la subdivision

Définition

Théorème d'approximation uniforme

Soit $f \in \mathcal{C}_M([a, b], \mathbb{R})$ et $\epsilon > 0, \exists \varphi \in \mathcal{E}([a, b], \mathbb{R}), \max_{x \in [a, b]} |f(x) - \varphi(x)| \leq \epsilon$

\Leftrightarrow Toute fonction \mathcal{C}_M est limite pour $\| \cdot \|_\infty$ d'une fonction en escalier

Théorème



On approxime par une fonction en escalier avec un pas assez petit

Théorème de Weierstrass

Soit $f \in \mathcal{C}^0([a, b], \mathbb{R})$ et $\epsilon > 0$, $\exists P \in \mathbb{R}[X]$, $\max_{x \in [a, b]} |f(x) - P(x)| \leq \epsilon$

\Leftrightarrow Toute fonction continue sur un segment est limite d'une suite de polynômes pour $\|\cdot\|_\infty$

2 Dérivation

DEF: f est dérivable en $a \Leftrightarrow \frac{f(x) - f(a)}{x - a}$ admet une limite en a notée $f'(a)$

– f est dérivable en $a \Leftrightarrow \exists l \in \mathbb{R}, \exists \epsilon : I \rightarrow \mathbb{R}, \begin{cases} \epsilon(x) \xrightarrow{x \rightarrow a} 0 \\ \forall x \in I, f(x) = f(a) + l(x - a) + (x - a)\epsilon(x) \end{cases}$

- f dérivable en $a \Rightarrow f$ continue en a
- $f + g$, fg et λf dérivables en a
- $g \circ f$ dérivable en a et $(g \circ f)'(a) = f'(a) \times g'(f(a))$

DEF: f est dérivable sur I si f est dérivable en $a \in I, \forall a \in I$

- $\mathcal{D}(I, \mathbb{R})$ est stable par CL, multiplication, composition

Théorème de Rolle

f est continue sur $[a, b]$ et dérivable sur $]a, b[$ et $f(a) = f(b)$

$\exists c \in]a, b[, f'(c) = 0$

Théorème des accroissements finis

f est continue sur $[a, b]$ et dérivable sur $]a, b[$

$\exists c \in]a, b[, f'(c) = \frac{f(b) - f(a)}{b - a}$

Dérivation d'ordre supérieur

– Par récurrence $\begin{cases} f^{(n)}(x) = (f^{(n-1)})'(x) \\ f^{(0)} = f \text{ Par convention} \end{cases}$

DEF: On dit que f est de classe \mathcal{C}^n sur I si f est k -dérivable et si $f^{(k)}$ est continue sur I

– f est de classe \mathcal{C}^∞ si f est $\mathcal{C}^k, \forall k \in \mathbb{N}$ – $f, g \in \mathcal{C}^k \Rightarrow \begin{cases} \lambda f \in \mathcal{C}^k \\ f + g \in \mathcal{C}^k \\ f \circ g \in \mathcal{C}^k \\ fg \in \mathcal{C}^k \text{ et } (fg)^k = \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} f^{(i)} g^{(k-i)} \end{cases}$

– $\mathcal{C}^0 \supsetneq \mathcal{D}^1 \supsetneq \mathcal{C}^1 \supsetneq \mathcal{D}^2 \supsetneq \dots$



Analogie à Newton $\text{Leibniz} \Rightarrow \text{Newton}_{\text{exp}}$

\mathcal{C}^k difféomorphisme

DEF: f est un \mathcal{C}^k difféomorphisme si

- f bijective
 - f est de classe \mathcal{C}^k
 - f^{-1} est de classe \mathcal{C}^k
 - Si f est bijective de classe \mathcal{C}^k et si $f'(x) \neq 0 \forall x \in I$ alors f est un \mathcal{C}^k -difféomorphisme
- ▲ Lemme $a \in I$ et $b = f(a) \Rightarrow f^{-1}$ dérivable en b et $(f^{-1})'(b) = \frac{1}{f'(a)} \Rightarrow$ Taux d'accroissement \Rightarrow Récurrence

“ $(f^{-1})'(y) = \frac{1}{f'(f^{-1}(y))}$

- Corollaire : $f : I \rightarrow \mathbb{R} \in \mathcal{C}^k_{k \geq 1}$ tq f' ne s'annule pas induit un \mathcal{C}^k difféomorphisme de I dans $f(I)$

▲ Stricte monotonie par non annulation de f'

Théorème de la limite de la dérivée

Soit $f : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$,

- f continue sur $[a, b]$
- f dérivable sur $]a, b]$
- $f'(x) \xrightarrow{x \rightarrow a^+} l$

▲ TAF sur le taux d'accroissement sur $]a, x]$ puis $x \rightarrow a^+$

f est dérivable à droite en a et $f'_d(a) = l$

- Corollaire : Alors $f \in \mathcal{C}^1$ sur $[a, b]$
- Généralisation : $f \in \mathcal{C}^k$ sur $]a, b]$ et $f^{(i)}$ admettent des limites en $a^+ \Rightarrow f \in \mathcal{C}^k$ sur $[a, b]$

💡 Montrer $f \in \mathcal{C}^k$: Règles de calcul $_{Composition}$... puis TLD pour les points particuliers

3 Intégration

Intégration d'une fonction en escalier

Soit $f \in \mathcal{E}([a, b], \mathbb{R})$ et $\sigma = \{a_0, \dots, a_n\}$ une subdivision adaptée

Soit $\lambda_i \in \mathbb{R}, \forall x \in]a_i, a_{i+1}[$, $f(x) = \lambda_i$ alors $\sum_{i=0}^{n-1} \lambda_i (a_{i+1} - a_i)$ est l'intégrale de f sur $[a, b]$

Intégrale d'une fonction continue par morceaux

Soit $f \in \mathcal{C}_M([a, b], \mathbb{R})$ et $\sigma = \{a_0, \dots, a_n\}$ une subdivision adaptée

$$\int_a^b f(t) dt = \sum_{i=0}^{n-1} \int_{a_i}^{a_{i+1}} f(t) dt$$

- Linéarité
- Relation de Chasles

— $f(x) = g(x), \forall x \in [a, b]$ sauf en un nombre fini de points $\Rightarrow \int_a^b f(x) dx = \int_a^b g(x) dx$

▲ $f - g$ est une fonction en escalier

Théorème fondamental de l'intégration

Soit $f : I \rightarrow \mathbb{R}$ continue et $a \in I : F \left| \begin{array}{l} I \rightarrow \mathbb{R} \\ x \rightarrow \int_a^x f(t)dt \end{array} \right.$ est de classe \mathcal{C}^1 et $F'(x) = f(x)$

▲ Taux d'accroissement puis intégration de la définition avec ϵ de la limite

– Corollaire : Intégration d'une fonction \mathcal{C}_M

Soit $\sigma = \{a_0 - a_n\}$ adaptée, $c \in [a, b]$ et $F \left| \begin{array}{l} [a, b] \rightarrow \mathbb{R} \\ x \rightarrow \int_a^x f(t)dt \end{array} \right.$

F est lipschitzienne donc continue et est \mathcal{C}^1

– Sur $[a, b] \setminus \sigma$, F est dérivable et a pour dérivée f

– En a_i , F est dérivable à droite et à gauche et $\begin{cases} F_g(a_i) = f(a_i^-) \\ F_d(a_i) = f(a_i^+) \end{cases}$

▲ $F'(x) \neq f(x) - f(a)$

Théorème

Intégration par parties

$$\int_a^b f(t)g'(t)dt = [f(t)g(t)]_a^b - \int_a^b f'(t)g(t)dt$$

Théorème

Changement de variables

Soit f continue sur I et $\varphi : [a, b] \rightarrow I$ de classe $\mathcal{C}^1 : \int_{\varphi(a)}^{\varphi(b)} f(t)dt = \int_a^b f(\varphi(u))\varphi'(u)du$

▲ Théorème fondamental à $(F \circ \varphi)'$

Théorème

Changement de variable

- On pose $t = \varphi(u)$
- On vérifie que φ est un \mathcal{C}^1 -difféomorphisme

On remplace $\begin{array}{c} a \left| \varphi^{-1}(\alpha) \right| \left| f(t) \right| f(\varphi(u)) \\ b \left| \varphi^{-1}(\beta) \right| \left| dt \right| \varphi'(u)du \end{array}$

Méthode

- Soit f continue et positive sur $[a, b] : \int_a^b f(t)dt = 0 \Rightarrow f(t) = 0 \forall t \in [a, b]$

▲ Par l'absurde on construit une fonction en escalier $\leq f$ d'intégrale non nulle

“ Ca ne marche pas pour $f \in \mathcal{C}_M$

Propriétés

Valeur moyenne

DEF: $\frac{1}{b-a} \int_a^b f(t)dt$ est la valeur moyenne de f sur $[a, b]$

“ Elle peut être définie pour $f \in \mathcal{C}_M$

- Si f est continue $\exists c \in [a, b], f(c) = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(t)dt$

▲ f bornée $\Rightarrow \mu$ bornée \Rightarrow TVI

Définition

- Théorème généralisé : Pour $g \geq 0$, $\exists c \in [a, b]$, $\int_a^b fg = f(c) \int_a^b g$
- $\Delta \left\{ \begin{array}{l} m = \min f \\ M = \max f \end{array} \right. \quad mg(t) \leq f(t)g(t) \leq Mg(t) \Rightarrow m \leq \frac{\int_a^b fg}{\int_a^b g} \leq M \Rightarrow \text{TVI}$

Formules générales

$$\int u' u^\alpha = \frac{u^{\alpha+1}}{\alpha+1} \text{ pour } \alpha \neq -1$$

$$\int \frac{u'}{u} = \ln(|u|)$$

$$\int u' f'(u) = f(u)$$

$$\int e^{\alpha x} dx = \frac{e^{\alpha x}}{\alpha} \text{ pour } \alpha \in \mathbb{C}^*$$

$$\int \ln(x) dx = x \ln(x) - x$$

Fonctions trigonométriques

$$\int \cos(x) dx = \sin(x)$$

$$\int \sin(x) dx = -\cos(x)$$

$$\int \tan(x) dx = -\ln(|\cos(x)|)$$

$$\int \cot(x) dx = \ln(|\sin(x)|)$$

$$\int \frac{dx}{\cos^2(x)} = \tan(x)$$

$$\int \frac{dx}{\sin^2(x)} = -\cot(x)$$

$$\int \cosh(x) dx = \sinh(x)$$

$$\int \sinh(x) dx = \cosh(x)$$

$$\int \tanh(x) dx = \ln(|\cosh(x)|)$$

$$\int \coth(x) dx = \ln(|\sinh(x)|)$$

$$\int \frac{dx}{\cosh^2(x)} = \tanh(x)$$

$$\int \frac{dx}{\sinh^2(x)} = -\coth(x)$$

Autres primitives

$$\int \frac{dx}{x^2 + a^2} = \frac{1}{a} \arctan\left(\frac{x}{a}\right) \text{ pour } a \neq 0$$

Changement de variable $x = au$

$$\int \frac{dx}{x^2 - a^2} = \frac{1}{2a} \ln \left| \frac{x-a}{x+a} \right| \text{ pour } a \neq 0 \quad \text{Décomposition en éléments simples}$$

Calcul de $\frac{1}{ax^2 + bx + c}$

- On cherche à transformer l'expression en $\frac{1}{(\alpha x + \beta)^2 + \delta}$
- On applique la formule pour arctan

💡 Pour une fraction rationnelle, on décompose en éléments simples et on est ramené au type précédent

Intégration de polynômes de fonction trigonométriques

- $$\int \cos^p(t) \sin^q(t)$$
- p impair $\rightarrow u = \sin(t)$
 - q impair $\rightarrow u = \cos(t)$
 - q et p pairs \rightarrow Linéarisation Formules cos et sin avec les exponentielles

Règles de Bioche pour les fractions trigonométriques *Valable en hyperbolique.*

- $t \rightarrow -t$ laisse f invariante $\Rightarrow u = \cos(t)$
- $t \rightarrow \pi - t$ laisse f invariante $\Rightarrow u = \sin(t)$
- $t \rightarrow \pi + t$ laisse f invariante $\Rightarrow u = \tan(t)$
- 2 des trois propositions $\Rightarrow u = \cos(2t)$
- Aucune des trois propositions $\Rightarrow u = \tan\left(\frac{t}{2}\right)$



- $\sqrt{1-t^2} \rightarrow t = \cos(u)$
- $\sqrt{t^2-1} \rightarrow \begin{cases} t = \cosh(u) & \text{si } t \geq 1 \\ t = \cosh(-u) & \text{si } t \leq -1 \end{cases}$
- $\sqrt{t^2+1} \rightarrow t = \sinh(u)$

Méthodes des rectangles

Soit $f \in \mathcal{C}^0([a, b], \mathbb{R})$ et $\sigma = \{a_0 - a_n\}$ une subdivision de $[a, b]$

Soit $\forall i \in \llbracket 0, n-1 \rrbracket, \forall n \in \mathbb{N}^*, c_{i,n} \in [a_i, a_{i+1}]$

$$\sum_{i=0}^{n-1} f(c_{i,n}) (a_{i+1} - a_i) \xrightarrow[\delta_{\text{Pas de la subdivision}} \rightarrow 0]{} \int_a^b f(t) dt \quad \text{La somme de Riemann converge vers l'intégrale}$$



Dans le cas de f lipschitzienne, on majore $|S_n - f|$ par un facteur tendant vers 0 par la méthode des rectangles

Cas particuliers utiles

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{array}{l} \text{Subdivision régulière} \\ c_{in} = a_i a_{i+1} \end{array} \right. \Rightarrow \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{i=1}^n \frac{b-a}{n} f\left(a + i \frac{b-a}{n}\right) \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} \int_a^b f(t) dt \\ & - \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} f\left(\frac{i}{n}\right) \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} \int_0^1 f(t) dt \end{aligned}$$

$$M_1 = \max_{[a,b]} |f'| \Rightarrow f \text{ est } M_1 \text{ lipschitzien} \Rightarrow |S_n - f| \leq \frac{M_1(b-a)^2}{n} \Rightarrow \text{Convergence en } \frac{1}{n}$$

$$\text{Méthode des trapèzes : } \sum_{i=0}^{n-1} (a_{i+1} - a_i) \frac{f(a_i) + f(a_{i+1}))}{2} \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} \int_a^b f(t) dt \quad \text{En } \frac{1}{n^2}$$

4 Formules de Taylor

Taylor avec reste intégral

Soit $f \in \mathcal{C}^{n+1}$ sur $[a, b]$

$$f(b) = f(a) + (b-a)f'(a) + \frac{(b-a)^2}{2!} f''(a) + \dots + \frac{(b-a)^n}{n!} f^{(n)}(a) + \int_a^b \frac{(b-t)^n}{n!} f^{(n+1)}(t) dt$$

IPP successives à partir du théorème fondamental

Taylor Lagrange**Inégalité**

Soit $f \in \mathcal{C}^{n+1}$ sur $[a, b]$, $\Rightarrow f^{(n+1)}$ est continue sur $[a, b]$ donc bornée, on note $M_{n+1} = \sup_{[a,b]} |f^{(n+1)}|$

$$\left| f(b) - \sum_{k=0}^n \frac{(b-a)^k}{k!} f^{(k)}(a) \right| \leq M_{n+1} \frac{|(b-a)^{n+1}|}{(n+1)!}$$

Majoration de Taylor avec reste intégral

Égalité

Soit $f \in \mathcal{C}^{n+1}$ sur $[a, b]$, $\exists c \in [a, b]$, $f(b) - \sum_{k=0}^n \frac{(b-a)^k}{k!} f^{(k)}(a) = \frac{(b-a)^{n+1}}{(n+1)!} f^{(n+1)}(c)$

On part de Taylor reste intégral $\rightarrow f^{(n+1)}$ bornée $\Rightarrow (f(b) - \sum) \frac{(n+1)!}{|(b-a)^{n+1}|}$ aussi \Rightarrow TVI

TAF = Égalité de Taylor Lagrange pour $n = 0$

Taylor Young

Soit f de classe \mathcal{C}^{n+1} sur I et $a \in I$

$$f(x) = f(a) + (x-a)f'(a) + \dots + \frac{(x-a)^n}{n!} f^{(n)}(a) + o((x-a)^n)$$

Récurrence en posant une fonction s'annulant en 0 donnant le résultat à laquelle on applique le lemme

Lemme : $g \in \mathcal{C}^1$, $g'(x) = o(x^n)$ au \mathcal{V}_0 alors $g(x) - f(0) = o(x^{n+1})$

$$o((x-a)^n) = (x-a)^n \epsilon(x) \text{ où } \epsilon(x) \xrightarrow{x \rightarrow a} 0$$

- T_{Rf} et T_L : Propriétés globale E_X : Sur un segment
- T_Y : Propriétés locales : Limite, DL, Tangente en un point, Asymptote au \mathcal{V}_a

5 Fonctions convexes

DEF: f est **convexe** si v

En tout point $y + \lambda(x-y)$ de $[x, y]$, l'image par f du point est au-dessus de la corde entre y et x

DEF: f est **concave** si $-f$ est convexe

DEF: On dit que $A \subset E$ est convexe si $\forall (M, N) \in A^2, [MN] \in A$

DEF: Épigraphe : $E(f) = \{(x, y) \in \mathbb{R}^2, x \in I, y \geq f(x)\}$

- Convexe : En dessous de ses cordes
- Concave : Au dessus de ses cordes

— f convexe $\Leftrightarrow \forall (x, y) \in I^2$ en posant $\begin{cases} M = (x, f(x)) \\ N = (y, f(y)) \end{cases}$ la corde $[MN]$ est au-dessus de l'arc \widehat{MN}

$z \in [xy], \exists \lambda \in [0, 1], z = \lambda x + (1 - \lambda)y$

— f convexe $\Leftrightarrow E(f)$ est une partie convexe du plan

— On définit pour $a \in I$ $\varphi_a \begin{cases} I \setminus \{a\} & \rightarrow \mathbb{R} \\ x & \rightarrow \frac{f(x) - f(a)}{x - a} \end{cases}$

f convexe $\Leftrightarrow \forall a \in I, \varphi_a$ est croissante sur $I \setminus \{a\}$

Mq $\forall (x_1, x_2) \in (I \setminus \{a\})^2, x_1 < x_2, \varphi_a(x_2) - \varphi_a(x_1) \geq 0 \Rightarrow$ Disjonction de cas sur la position de a par rapport à x_1 et x_2

On utilise $x_1 = \lambda a + (1 - \lambda)x_2$ et la convexité

- f convexe $\Leftrightarrow f'$ est croissante $\Leftrightarrow f'' \geq 0$
 $\Delta \Rightarrow$: Pour $z \in [xy]$ on utilise $\begin{cases} \varphi_x(z) \leq \varphi_x(y) \text{ Pour } z \rightarrow x^+ \\ \varphi_y(z) \leq \varphi_y(x) \text{ Pour } z \rightarrow x^- \end{cases}$ et le taux d'accroissement
- f convexe $\Leftrightarrow f$ au-dessus de sa tangente en tout point
 $\Delta \Rightarrow$ Équation de la tangente en $(a, f(a))$ et étude de fonction
- f convexe $\Leftrightarrow \forall n \in \mathbb{N}^*, \forall (\lambda_1, \dots, \lambda_n) \in [0, 1]^n, \sum_{i=1}^n \lambda_i = 1, \forall (x_1, \dots, x_n) \in I^n$
 $f\left(\sum_{i=1}^n \lambda_i x_i\right) \leq \sum_{i=1}^n \lambda_i f(x_i)$
 $\Delta \Rightarrow$ Récurrence
 \leftarrow : Cas $n = 2$ = Définition de la convexité

Cas particulier : $\forall i \lambda_i = \frac{1}{n}$ appliqué à la fonction \ln concave $f'' < 0$

“ Inégalité arithmético-géométrique : $\sqrt[n]{\prod_{i=1}^n x_i} \leq \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$

Fonction	Inégalité
$\ln(1+x)$	$\ln(1+x) \leq x$
$\exp(x)$	$e^x \geq 1+x$
$\sin(x)_{[0, \frac{\pi}{2}]}$	$\frac{2x}{\pi} \leq \sin(x) \leq x$ Tangente en 0

“

6 Fonctions à valeurs dans un espace vectoriel normé

- Soit $\mathcal{B} = \{e_1, \dots, e_n\}$ Base de l'arrivée : $f(t) = f_1(t)e_1 + \dots + f_n(t)e_n$ Fonctions coordonnées
- f continue $\Leftrightarrow f_1, \dots, f_n$ continues

Dérivation

- f dérivable $\Leftrightarrow f_1, \dots, f_n$ dérivables
 $f' = f'_1 e_1 + \dots + f'_n e_n$
- f dérivable $\Rightarrow u \circ f$ est dérivable et $(u \circ f)' = u' \circ f'$
 $\Delta \Rightarrow \frac{u(f(x)) - u(f(a))}{x-a} = u\left(\frac{f(x) - f(a)}{x-a}\right) \xrightarrow{x \rightarrow a} u'(f(a))$ par continuité
- $\begin{cases} f \text{ et } g \text{ dérivables} \\ B \text{ bilinéaire} \end{cases} \Rightarrow \varphi(t) = B(f(t), g(t))$ dérivable et $\varphi'(t) = B(f'(t), g(t)) + B(f(t), g'(t))$
 $\Delta \Rightarrow \frac{\varphi(x) - \varphi(a)}{x-a} = B\left(f(a), \frac{g(x) - g(a)}{x-a}\right) + B\left(\frac{f(x) - f(a)}{x-a}, g(a)\right) \xrightarrow{x \rightarrow a} f(a)g'(a) + f'(a)g(a)$ bilinéaire de dim finie = continue
- $\begin{cases} f \text{ et } g \in \mathcal{C}^k \\ B \text{ bilinéaire} \end{cases} \Rightarrow \varphi(t) = B(f(t), g(t)) \in \mathcal{C}^k$ et $\varphi^{(k)}(t) = B(f^{(k)}(t), g^{(k)}(t)) = \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} B(f^{(i)}(t), g^{(k-i)}(t))$

$$- \begin{cases} \varphi \text{ n-linéaire} \\ f_1, -, f_n \text{ dérivables} \end{cases} \Rightarrow \varphi(f_1(t), -, f_n(t)) \text{ dérivable et } \varphi(f_1 - f_n)' = \varphi(f_1' - f_n') + - + \varphi(f_1, -, f_n')$$

Intégration

- Pour f continue par morceaux, $\int_a^b f(t)dt = \left(\int_a^b f_1(t)dt\right)e_1 + - + \left(\int_a^b f_n(t)dt\right)e_n$
- $\left\|\int_a^b f(t)dt\right\| \leq \int_a^b \|f(t)\| dt$ Si $a \leq b$
 Δ On se ramène au cas continu et on passe à la limite sur la norme de l'expression des sommes de Riemann
- $\left\|\int_a^b f\right\| \leq (b-a)\sup_{[a,b]} \|f\|$
- Le théorème fondamental reste valable
 - Si $f \in \mathcal{C}^1([a,b], F)$, $\int_a^b f'(t)dt = f(b) - f(a) \Rightarrow \|f(b) - f(a)\| \leq (b-a)\sup_{[a,b]} \|f'\|$
 - Si $\|f'\|$ est bornée sur I , alors f est lipschitzienne sur I
- Δ Formules de Taylor
 - Restent valables : T_{Rf}, IT_L, T_Y
 - Non valables : Rolle, TAF, ET_L

7 Compléments de cours

Fonctions définies par une intégrale

$$- g \left| \begin{array}{l} J \rightarrow F \\ x \rightarrow \int_{u(x)}^{v(x)} f(t)dt \end{array} \right. \text{ est de classe } \mathcal{C}^1 \text{ et } g'(x) = v'(x)f(v(x)) - u'(x)f(u(x))$$

$$\Delta g(x) = F(v(x)) - F(u(x))$$

Lemme de Lebesgue

- Soit $f \in \mathcal{C}_M([a,b], F)$, $\lim_{n \rightarrow +\infty} \int_a^b f(t) \sin(nt) dt$ Idem pour cos
- Δ On s'intéresse successivement à $f \in \mathcal{C}^1$, f constante, f en escalier et on finit par $f \in \mathcal{C}_M$ avec l'approximation uniforme

1 Définition

Intégrales généralisées sur une borne

DEF: Soit $f \in \mathcal{C}_M([a, b[, \mathbb{R})$ avec $b \in \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$

On dit que $\int_a^b f(t)dt$ est convergente si $F : x \rightarrow \int_a^x f(t)dt$ admet une limite quand $x \rightarrow b$

On pose alors $\int_a^b f(t)dt = \lim_{x \rightarrow b} \int_a^x f(t)dt$

– Soit $c \in [a, b[$, $\int_a^b f(t)dt$ converge $\Leftrightarrow \int_c^b f(t)dt$ converge

On a alors $\int_a^b f(t)dt = \int_a^c f(t)dt + \int_c^b f(t)dt$

⚠ $\int_a^c f(t)dt = \text{cste}$

Définition

Intégrales généralisées sur deux bornes

DEF: Soit $f \in \mathcal{C}_M([a, b[, \mathbb{R})$ avec $\begin{cases} a \in \mathbb{R} \cup \{+\infty\} \\ b \in \mathbb{R} \cup \{+\infty\} \end{cases}$

On dit que $\int_a^b f(t)dt$ est convergente si $\exists c \in]a, b[$, $\int_a^c f$ converge et $\int_c^b f$ converge

– La définition ne dépend pas du c choisi : $\int_{-\infty}^{+\infty} f \text{ cv} \Leftrightarrow \int_{-\infty}^0 f \text{ cv et } \int_0^{+\infty} f \text{ cv}$

Définition

⚠

$\int_{-\infty}^{+\infty} f \text{ cv} \not\Leftrightarrow \lim_{x \rightarrow +\infty} \int_{-x}^x f(t)dt \text{ existe}$

– Linéarité : $\int_a^b f \text{ cv et } \int_a^b g \text{ cv} \Rightarrow \int_a^b f + \lambda g \text{ cv}$

On a alors $\int_a^b f(t) + \lambda g(t)dt = \int_a^b f(t)dt + \lambda \int_a^b g(t)dt$

– Faux problème de convergence

Si f admet une limite $l \in \mathbb{R}_{\Delta} \neq +\infty$ en b alors $\int_a^b f(t)dt \text{ cv}$

On dit qu'en b il y a un faux problème de convergence

⚠ On prolonge par continuité en posant $f(b) = l$

Propriétés

2 Fonctions à valeurs positives

— $\int_a^b f(t)dt$ converge $\Leftrightarrow F(x) = \int_a^x f(t)dt$ est bornée sur $[a, b[$
 $\Delta \quad f(t) \geq 0 \Rightarrow F$ croissante et F admet une limite en $b \Leftrightarrow F$ est bornée sur $[a, b[$

— Théorème de comparaison : Si $\forall t \in [a, b[, f(t) \leq g(t)$

$$— \int_a^b g \, dv \Rightarrow \int_a^b f \, dv$$

$$— \int_a^b f \, dv \Rightarrow \int_a^b g \, dv$$

$\Delta \quad$ — G bornée $\Rightarrow F$ bornée
 — $F \xrightarrow{x \rightarrow b} +\infty \Rightarrow G \xrightarrow{x \rightarrow b} +\infty$

— Relations d'asymptotique

$$f = O(g)$$

$$— \int_a^b g \, dv \Rightarrow \int_a^b f \, dv$$

$$— \int_a^b f \, dv \Rightarrow \int_a^b g \, dv$$

Idem avec o

$$— f \sim_b g \Rightarrow \int_a^b f \text{ et } \int_a^b g \text{ sont de même nature}$$

Intégrales de Riemann

$$— \int_1^{+\infty} \frac{dt}{t^\alpha} \, cv \Leftrightarrow \alpha > 1$$

$$— \int_0^1 \frac{dt}{t^\alpha} \, cv \Leftrightarrow \alpha < 1$$

$$— \int_a^b \frac{dt}{(b-t)^\alpha} \, cv \Leftrightarrow \alpha < 1$$

Corollaire : $\int_0^{+\infty} \frac{dt}{t^\alpha}$ diverge $\forall \alpha$

Test de Riemann

En $+\infty$

$$— \begin{cases} \exists k \in \mathbb{R}_+ \\ \exists \alpha > 1 \end{cases}, f(x) \sim \frac{k}{x^\alpha} \Rightarrow \int_a^{+\infty} f \, dv \Leftrightarrow \alpha > 1$$

$$— \exists \alpha > 1, f(t) = O\left(\frac{1}{t^\alpha}\right) \Rightarrow \int_a^{+\infty} f \, dv$$

$$— \exists \alpha \leq 1, \frac{1}{t^\alpha} = O(f(t)) \Rightarrow \int_a^{+\infty} dv$$

En a

$$— f(t) \sim_a \frac{t}{(t-a)^\alpha} \Rightarrow \int_a^b f \, dv \Leftrightarrow \alpha < 1$$

$$— \exists \alpha < 1, f(t) = O\left(\frac{1}{(t-a)^\alpha}\right) \Rightarrow \int_a^b f \, dv$$

$$— \exists \alpha \leq 1, \frac{1}{(t-a)^\alpha} = O(f) \Rightarrow \int_a^b f \, dv$$

3 Fonctions à valeurs dans \mathbb{R} ou \mathbb{C}

DEF: Pour $f \in \mathcal{C}_M$ avec $b \in \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$, $\int_a^b f$ est absolument convergente si $\int_a^b |f|$ converge

DEF: f est **intégrable** sur $[a, b[$ si $\int_a^b f$ converge absolument

DEF: Si $\int_a^b f$ est convergente mais pas absolument convergente elle est **semi-convergente**

$$— \int \text{ Absolument convergente} \Rightarrow \text{Convergente}$$

$$— \int_a^b f \text{ absolument convergente} \Rightarrow \int_a^b f \text{ convergente}$$

⚠ La réciproque est fausse

⚠ On considère : $\mathbb{R} : \frac{f + |f|}{2}$, $\mathbb{C} : \operatorname{Re}(f) + i\operatorname{Im}(f)$

Intégrale de Dirichlet

$\int_0^{+\infty} \frac{\sin(t)}{t} dt$ est semi-convergente

⚠

- f : On sépare \int_0^1 Faux problème et $\int_1^{+\infty}$ IPP
- $|f|$: Pour $\int_1^{x \rightarrow +\infty}$ on remarque $|\sin(t)| \geq \sin^2(t)$ Intégration après linéarisation

4 Propriétés

- Pour f continue et intégrable, $\int_a^b |f(t)| dt = 0 \Rightarrow f(t) = 0, \forall t \in [a, b[$

Intégration par parties

fg admet une limite finie en $b \in \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$

- $\int_a^b f'g$ et $\int_a^b fg'$ sont de même nature

- Si elles convergent : $\int_a^b f'g = \lim_{x \rightarrow b} [fg]_a^x - \int_a^b fg'$

IPP d'une \int convergente peut donner deux termes divergents

1. IPP en gardant ϵ sur une borne problématique et $\epsilon \rightarrow a$ après calcul
2. Choisir astucieusement une constante d'intégration rendant les deux bouts convergents

⚠ Pour les concours faire des IPP avec A et B puis $\begin{cases} A \rightarrow a \\ B \rightarrow b \end{cases}$

Fonction Γ d'Euler

$$\Gamma(x) = \int_0^{+\infty} t^{x-1} e^{-t} dt$$

- Domaine de définition : \mathbb{R}_+^*
- $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x), \forall x \in \mathbb{R}_+^*$
- $\Gamma(n+1) = n!$

⚠

- On sépare \int_0^1 Riemann et $\int_1^{x \rightarrow +\infty}$ comparée ↗
- IPP
- Récurrence

Changement de variable

Soit $f \in \mathcal{C}_M$ sur $[a, b \in \mathbb{R} \cup \{+\infty\}[$ et φ bijection \mathcal{C}^1 de $[\alpha, \beta[\rightarrow [a, b[$ tel $\begin{cases} \varphi(\alpha) = a \\ \lim_{x \rightarrow \beta} \varphi(x) = b \end{cases}$

- $\int_\alpha^\beta \varphi'(u) f(\varphi(u)) du$ et $\int_a^b f(t) dt$ sont de même nature
- Si elles convergent, elles sont égales

- Si f intégrable sur $[a, +\infty[$ admet une limite l en $+\infty$ alors $l = 0$

Par l'absurde on suppose $l > 0$

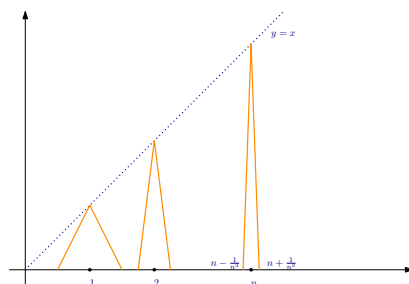
- \mathbb{R} : $\exists A, x \geq A \Rightarrow f(x) \geq \frac{l}{2}$ puis intégration
- \mathbb{C} : On sépare \Re et \Im avec une limite chacune

La réciproque est fautive : $f \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} 0 \not\Rightarrow \int_a^{+\infty} f$ converge

Différent des séries $\int_a^{+\infty} f$ converge $\Rightarrow \lim_{x \rightarrow +\infty} f = 0$

Contre-exemple : f intégrable bien que $f \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} 0$

On montre en sommant l'aire des triangles que \int_0^x est bornée $\Rightarrow f$ intégrable car ≥ 0



- Si f est \mathcal{C}_M sur $[a, b] \subset \mathbb{R} \neq +\infty[$ et est bornée alors f est intégrable sur $[a, b]$

$|f|$ est bornée donc intégrable $\Rightarrow f$ intégrable

5 Intégration des relations de comparaison

On suppose f à valeurs dans \mathbb{K} et g à valeurs dans \mathbb{R}_+

Si $\int_a^b f$ converge

Si $\int_a^b g$ diverge

– Si $f = o_b(g)$ alors $\int_a^x f = o_b\left(\int_a^x g\right)$

– Idem O

– $f \sim_b g$ alors $\int_a^x f \sim_b \int_a^x g$

1 Convergence : $f = o_b(g) : b - \alpha \leq x < b \Rightarrow |f(x)| \leq \epsilon g(x) \Rightarrow \left| \int_x^y f(t) dt \right| \leq \epsilon \int_x^y g(t) dt$ et $y \rightarrow b$

1 Divergence : $\left| \frac{\int_a^{b-\alpha} f}{\int_a^x g} \right| = \left| \frac{\int_a^x f}{\int_a^x g} \right| \frac{cste}{+\infty} + \left| \frac{\int_{b-\alpha}^x f}{\int_a^x g} \right| |f| \leq \epsilon g$

3 $f \sim g \Leftrightarrow f - g = o(g) \Rightarrow$ Cas 1

– Si $f = o_b(g)$ alors $\int_a^x f = o_b\left(\int_a^x g\right)$

– Idem O

– $f \sim_b g$ alors $\int_a^x f \sim_b \int_a^x g$

6 Comparaison série intégrale

– $f : [a, +\infty[\rightarrow \mathbb{R}$ $\begin{cases} f \text{ positive} \\ f \text{ décroissante} \\ f \text{ continue} \end{cases}$, $\sum_{n \geq a} f(n)$ et $\int_a^{+\infty} f$ sont de même nature

On part de $\int_a^x f(t) dt = \int_a^{[a]+1} f + \sum_{k=[a]+1}^{[x]-1} \int_k^{k+1} f + \int_{[x]}^x f$ alors $\begin{cases} \int_a^x f \leq \alpha + S, \forall x \in [a, +\infty[\\ f \text{ est positive} \end{cases}$ d'où $\int_a^{+\infty} f$ converge

– Séries alternées : $\int_\pi^{+\infty} \frac{\sin t}{t^\alpha} dt$ est $\begin{cases} \text{Acv si } \alpha > 1 \\ \text{Scv si } 0 < \alpha < 1 \\ \text{Dv si } \alpha \leq 0 \end{cases}$

7 Espaces vectoriels

Propriétés

- L'ensemble des fonctions de $E \rightarrow \mathbb{K}$ continues et intégrables sur I est un \mathbb{K} -ev
- L'ensemble des fonctions de $E \rightarrow \mathbb{K}$ continues et de carrés intégrables sur I est un \mathbb{K} -ev
- Cauchy-Schwartz : $\left| \int_I fg \right| \leq \sqrt{\int_I |f|^2} \sqrt{\int_I |g|^2}$

8 Intégrales célèbres

Intégrales de Bertrand

$$1. \int_2^{+\infty} \frac{dt}{t^\alpha \ln^\beta(t)} \text{ converge } \Leftrightarrow \begin{cases} \alpha > 1 \text{ ou} \\ \alpha = 1 \text{ et } \beta > 1 \end{cases}$$

- Δ |
- Pour $\alpha \geq 1$ comparaison aux séries de Riemann en considérant $\gamma \in [1, \alpha]$
 - Pour $\alpha = 1$ changement de variables

$$2. \int_0^{\frac{1}{2}} \frac{dt}{t^\alpha |\ln^\beta(t)|} \text{ converge } \Leftrightarrow \begin{cases} \alpha < 1 \text{ ou} \\ \alpha = 1 \text{ et } \beta > 1 \end{cases}$$

Propriétés

Intégrale d'Euler

$$- \int_0^{\frac{\pi}{2}} \ln(\sin(t)) dt = -\frac{\pi}{2} \ln(2)$$

- Δ | Calcul de $\int_0^{\frac{\pi}{2}} \ln(\sin(t)) dt + \int_0^{\frac{\pi}{2}} \ln(\cos(t)) dt$ égales par changement de variable en utilisant des formules trigonométriques

Propriétés

Intégrale de Dirichlet

$$- \sum_{k=1}^n \cos(kt) = \frac{1}{2} \left(\frac{\sin\left(n + \frac{1}{2}\right)t}{\sin\left(\frac{t}{2}\right)} - 1 \right) \text{ si } t \not\equiv 0[2\pi] \text{ et } n \text{ sinon}$$

Δ | $\cos(kt) = \operatorname{Re}(e^{ikt})$

$$- \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin(2n+1)u}{\sin(u)} du = \frac{\pi}{2}$$

$$- f(x) = \frac{1}{\sin(x)} - \frac{1}{x} = \frac{x}{6} + o(x)$$

$$- \text{Lemme de Lebesgue à } f : \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin(2n+1)u}{u} du \rightarrow \frac{\pi}{2}$$

$$- \text{Changement de variable } t = (2n+1)u \Rightarrow \int_0^{+\infty} \frac{\sin(t)}{t} dt = \frac{\pi}{2}$$

Démo

Intégrale de Poisson

$$- \int_0^{2\pi} \ln(1 - 2a \cos(t) + a^2) = 4\pi \ln(\max |a|, 1) \text{ si } a \neq 1$$

Propriétés

1 Suites de fonctions

1.1 Convergences

Convergence simple

Définition

DEF: $(f_n)_{n \in \mathbb{N}}$ converge simplement vers f si $\forall x \in I, f_n(x) \xrightarrow[n \rightarrow +\infty]{} f(x)$
 Soit $\forall x \in I, \forall \epsilon > 0, \exists n_0 \in \mathbb{N}, \forall n \geq n_0, |f_n - f| \leq \epsilon$

Convergence uniforme

Définition

DEF: $(f_n)_{n \in \mathbb{N}}$ converge uniformément vers f si $\forall \epsilon > 0, \exists n \in \mathbb{N}, \forall n \geq n_0, \forall x \in I, |f_n(x) - f(x)| \leq \epsilon$
 “ — Convergence simple : $N(x)$
 — Convergence uniforme : $N(\epsilon) \Rightarrow$ Convergence plus forte
 DEF: Autre énoncé : $f_n \xrightarrow{\text{cvu}} f \Leftrightarrow \|f_n - f\|_\infty \rightarrow 0$
 — $f_n \xrightarrow{\text{cvu}} f \Rightarrow f_n \xrightarrow{\text{cvs}} f$

Théorèmes d'approximation uniforme

Théorème

1. Soit $f \in \mathcal{C}_M([a, b], \mathbb{K})$
 $\exists (\varphi_n)_{n \in \mathbb{N}} \in \mathcal{E}([a, b], \mathbb{K}), \varphi_n \xrightarrow{\text{cvu}} f$
2. Weierstrass : Soit $f \in \mathcal{C}_M([a, b], \mathbb{K})$
 $\exists (P_n)_{n \in \mathbb{N}} \in \mathbb{K}[X], P_n \xrightarrow{\text{cvu}} f$

$$- \begin{cases} f_n \xrightarrow{\text{cvu}} f \\ g_n \xrightarrow{\text{cvu}} g \end{cases} \Rightarrow \lambda f_n + g_n \xrightarrow{\text{cvu}} \lambda f + g$$

$$\triangleleft \begin{cases} f_n \xrightarrow{\text{cvu}} f \\ g_n \xrightarrow{\text{cvu}} g \end{cases} \not\Rightarrow f_n g_n \xrightarrow{\text{cvu}} f g \text{ mais } \Rightarrow f_n g_n \xrightarrow{\text{cvs}} f g$$

$$- \begin{cases} f_n \xrightarrow{\text{cvu}} f \\ g_n \xrightarrow{\text{cvu}} g \\ f_n \text{ et } g_n \text{ sont uniformément majorées sur } I \exists M, \forall n \in \mathbb{N}, \forall x \in I, |f_n(x)| \leq M \end{cases} \Rightarrow f_n g_n \xrightarrow{\text{cvu}} f g$$

Propriétés

1.2 Théorèmes

Théorème de continuité

Si $\forall n \in \mathbb{N}, f_n$ continue et $f_n \xrightarrow{\text{cvu}} f$ sur I alors f continue

On montre que $\forall \epsilon, \|f(x) - f(a)\| \leq \epsilon$ en faisant $\pm f_N(x)$ et $\pm f_N(a)$ et en majorant les trois normes



L'absence de continuité de f permet de montrer l'absence de convergence uniforme

Théorème de la double limite

Soit I de la forme $[a, +\infty[$ ou $]a, +\infty[$

– $f_n \xrightarrow{\text{cvu}} f$ sur I

– $f_n(x) \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} l_n, \forall n \in \mathbb{N}$

– $l_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} l$

$$f(x) \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} l$$

Théorème d'interversion : $\lim_{x \rightarrow +\infty} \left(\lim_{n \rightarrow +\infty} f_n(x) \right) = \lim_{n \rightarrow +\infty} \left(\lim_{x \rightarrow +\infty} f_n(x) \right)$



On découpe $|f(x) - l|$ en 2 et on majore chaque bout $\pm f_n(x) \pm l_n$

Théorème d'interversion limite intégrale d'une suite de fonctions cvu sur un segment

$f_n \xrightarrow{\text{cvu}} f$ sur $[a, b]$ alors $(f_n, f) \in \mathcal{C}_M$ sur $[a, b]$

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} \int_a^b f_n(t) dt = \int_a^b f(t) dt$$

Théorème d'interversion : $\lim_{n \rightarrow +\infty} \int_a^n f_n(t) dt = \int_a^b \lim_{n \rightarrow +\infty} f_n(t) dt$



Ne marche pas sur I qui n'est pas un segment

Théorème de la convergence dominée

Soit $f_n \in \mathcal{C}_M(I, \mathbb{K})$ et $\varphi \in \mathcal{C}_M(I, \mathbb{R}_+)$ intégrable

– $f_n \xrightarrow{\text{cvs}} f$ avec $f \in \mathcal{C}_M(I, \mathbb{K})$

– $\forall n \in \mathbb{N}, \forall t \in I, |f_n(t)| \leq \varphi(t)$ Domination

– f intégrable

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} \int_I f_n = \int_I f$$

Théorème d'interversion : $\lim_{n \rightarrow +\infty} \int_I f_n = \int_I \lim_{n \rightarrow +\infty} f_n$

Comparaison des théorèmes d'interversion limite intégrale

Théorème	Interversion \lim / \int sur un segment pour f cvu	Convergence dominée
Convergence	Uniforme	Simple
Domaine d'intégration	Segment	I quelconque

1.3 Théorèmes de dérivation



$$f_n \xrightarrow{\text{cvu}} f \text{ de classe } \mathcal{C}^1 \not\xrightarrow{\text{cvu}} f'_n \xrightarrow{\text{cvu}} f'$$

Théorème de la dérivabilité

$$\begin{cases} f_n \in \mathcal{C}^\infty \\ f_n \xrightarrow{\text{cvs}} f \Rightarrow f \text{ est } \mathcal{C}^1 \text{ et } g = f' \\ f'_n \xrightarrow{\text{cvu}} g \end{cases}$$

Théorème d'interversion : $\left(\lim_{n \rightarrow +\infty} f_n \right) = \lim_{n \rightarrow +\infty} f'_n$

$$\Delta \quad f_n \xrightarrow{\text{cvu}} g \Rightarrow \lim_{n \rightarrow +\infty} \int_a^x f_n = \int_a^x g \Rightarrow \text{TFI puis cv puis on montre que } g \in \mathcal{C}^0$$

Généralisation : $\begin{cases} f \in \mathcal{C}^k \\ f_n \xrightarrow{\text{cvs}} f \\ \forall j \in \llbracket 1, k \rrbracket, f_n^{(j)} \xrightarrow{\text{cvu}} g_j \end{cases} \Rightarrow f \text{ est } \mathcal{C}^k \text{ et } f^{(j)} = g_j$

Théorème d'interversion : $\left(\lim_{n \rightarrow +\infty} f_n \right)^{(j)} = \lim_{n \rightarrow +\infty} f_n^{(j)}$

Version Light : Fonctionne aussi avec $f'_n \xrightarrow{\text{cvu}} g$ sur tout segment de I *Idem pour la généralisation*

Théorème

2 Séries de fonctions

2.1 Convergences

Convergences

DEF: **Simple :** $\sum_{n=0}^{\infty} u_n(x)$ converge, $\forall x \in I$ et vaut $S(x)$

C'est la convergence à x fixé

Le domaine de définition de $\sum u_n(x)$, c'est le domaine de cvs

DEF: **Absolue :** $\sum |u_n(x)|$ converge $\forall x \in I$

DEF: **Uniforme :** $S_n \xrightarrow{\text{cvu}} S$ sur I

DEF: **Normale :** $\forall n \in \mathbb{N}$, u_n est bornée sur I et $\|u_n\|_{\infty}^I$ est le terme général d'une série convergente

Majoration par quelque chose d'indépendant de x

$$- \text{CvN} \Rightarrow \begin{cases} \text{CvA} \\ \text{CvU} \end{cases} \Rightarrow \text{CvS}_{\text{et c'est tout}}$$

Définition

$$\begin{aligned} - \sum u_n \xrightarrow{\text{cvu}} S &\Leftrightarrow R_n \rightarrow 0 \\ - \sum u_n \xrightarrow{\text{cvu}} S &\Rightarrow u_n \xrightarrow{\text{cvu}} 0 \\ \Delta &\text{ Réciproque fautive} \end{aligned}$$

Propriétés

2.2 Théorèmes

Théorème de la continuité

$$\begin{cases} u_n \text{ continue sur } I, \forall n \in \mathbb{N} \\ \sum u_n \xrightarrow{\text{cvu ou cvn}} S \text{ sur } I \end{cases} \Rightarrow S \text{ continue sur } I$$

Version Light : On peut remplacer $\sum u_n \xrightarrow{\text{cvu ou cvn}} S$ sur I par $\sum u_n \xrightarrow{\text{cvn}} S$ sur tout segment de I



On s'intéresse prioritairement à la cvn

Théorème de la double limite

Soit I de la forme $[a, +\infty[$ ou $]a, +\infty[$

- $\sum_{n=0}^{\infty} u_n$ cvn sur I
- $u_n(x) \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} b_n, \forall n \in \mathbb{N}$
- $\sum b_n$ converge

$$S = \sum_{n=0}^{\infty} u_n \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} \sum_{n=0}^{\infty} b_n$$

Théorème d'interversion : $\lim_{x \rightarrow +\infty} \sum_{n=0}^{+\infty} u_n(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} \left(\lim_{x \rightarrow +\infty} u_n(x) \right)$

Pas de version light pour la double limite : Cvn sur tout segment de I ne suffit pas

Théorème du Squeeze *Comparaison.série-intégrale.*

- $f : \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}$ positive
- f décroissante
- f intégrable sur \mathbb{R}_+

$$\lim_{h \rightarrow 0^+} \sum_{n=0}^{+\infty} h f(nh) = \int_0^{+\infty} f$$

Décompositions en rectangles $[nh, (n+1)h] \Rightarrow \int_{nh}^{(n+1)h} f \leq f(nh)h \leq \int_{(n-1)h}^{nh} f$ puis somme et $h \rightarrow 0^+$

- Autre énoncé : $\sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n} f\left(\frac{k}{n}\right) \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} \int_0^{+\infty} f$ *Similaire à Riemann*

Théorème de dérivation terme à terme

$$\begin{cases} u_n \in \mathcal{C}^1 \forall n \in \mathbb{N} \\ \sum u_n \xrightarrow{\text{cvs}} S \text{ sur } I \\ \sum u'_n \text{ cvn ou cvu sur } I \end{cases} \Rightarrow S \in \mathcal{C}^1 \quad S'(x) = \sum u'_n(x)$$

Généralisation : $\begin{cases} u_n \in \mathcal{C}^k \\ \sum u_n \xrightarrow{\text{cvs}} S \text{ sur } I \\ \forall j \in \llbracket 1, k \rrbracket, \sum u_n^{(j)} \text{ cvn ou cvu sur } I \end{cases} \Rightarrow S \text{ est } \mathcal{C}^k \text{ et } S^{(j)} = \sum_{n=0}^{+\infty} u_n^{(j)}$

Version Light : Fonctionne aussi avec la convergence normale sur tout segment de I de $\sum u'_n$

Fonction zéta de Riemann

$$\zeta(x) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^x} \text{ est de classe } \mathcal{C}^\infty \text{ sur }]1, +\infty[$$



On applique la version light du théorème de dérivabilité et on vérifie $\sum u_n^{(k)}$ cvn par comparaison à une série de Bertrand

2.3 Théorèmes d'intégration

Théorème d'intégration terme à terme sur un segment

$$\sum_{n=0}^{\infty} u_n \xrightarrow{\text{cvu ou cvn}} S \text{ sur } [a, b] \Rightarrow \int_a^b S(t) dt = \sum_{n=0}^{+\infty} \int_a^b u_n(t) dt$$

$$\text{Théorème d'interversion : } \int_a^b \sum_{n=0}^{+\infty} u_n(t) dt = \sum_{n=0}^{+\infty} \int_a^b u_n(t) dt$$

Théorème d'intégration terme à terme sur un intervalle quelconque

– $u_n \in \mathcal{C}_M$ et intégrable sur $I \forall n \in \mathbb{N}$

Alors

– $\sum u_n \xrightarrow{\text{cvu}} S$ sur I

– S intégrable sur I

– $\sum_I \int |u_n|$ converge

$$- \int_I S = \sum_{n=0}^{+\infty} \int_I u_n$$

$$\text{Théorème d'interversion : } \int_I \sum_{n=0}^{+\infty} u_n = \sum_{n=0}^{+\infty} \int_I u_n$$



$$\sum \int_I |u_n| \text{ cv ne peut être pas être remplacée par } \sum \int_I u_n \text{ converge}$$

Comparaison des théorèmes d'intégration terme à terme

Intervalle	Segment	Quelconque
Convergence	Normale ou uniforme	Simple
Hypothèses	\emptyset	$\int_I u_n $ converge



Si les hypothèses ne sont pas vérifiées, on peut essayer de revenir aux sommes partielles que l'on peut alors intervertir

3 Intégrales célèbres

Intégrale de Gauss

$$\int_0^{+\infty} e^{-t^2} dt = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

1 Théorèmes

Théorème de continuité

1. $\forall t \in I_t \text{ fixé}, x : f(x, t)$ est continue sur J
2. $\forall x \in J_x \text{ fixé}, t : f(x, t)$ est \mathcal{C}_M sur I
3. Domination : $\exists \varphi \begin{cases} I \rightarrow \mathbb{R} \\ t \rightarrow \varphi(t) \end{cases}$ continue par morceaux et intégrable, $\forall (x, t) \in I \times J, |f(x, t)| \leq \varphi(t)$

$$f \begin{cases} J \rightarrow \mathbb{K} \\ x \rightarrow \int_I f(x, t) dt \end{cases} \text{ est continue}$$

Caractérisation séquentielle et TCD



- **Version Light** : L'hypothèse de domination peut être remplacée par $\forall [a, b] \subset J, \exists \varphi_{a,b} : I \rightarrow \mathbb{R}, \mathcal{C}_M$ intégrable sur $I, \forall (x, t) \in [a, b] \times I, |f(x, t)| \leq \varphi_{a,b}(t)$

Si I est un segment $[c, d]$, et $f \begin{cases} J \times I \rightarrow \mathbb{K} \\ (x, t) \rightarrow f(x, t) \end{cases}$ est continue alors l'hypothèse de domination de la version light est automatiquement vérifiée



$[a, b] \times [c, d]$ est un compact donc f bornée $\Rightarrow \varphi_{a,b} = M$

Théorème

Théorème de dérivabilité

Soit $f \begin{cases} J \times I \rightarrow \mathbb{K} \\ (x, t) \rightarrow f(x, t) \end{cases}$

1. $\frac{\partial f}{\partial x}$ existe $\forall (x, t) \in J \times I$
2. $\forall t \in I_A \text{ fixé}, x : \frac{\partial f}{\partial x}(x, t)$ est continue sur J
3. $\forall x \in J_x \text{ fixé} \begin{cases} t : f(x, t) \\ t : \frac{\partial f}{\partial x}(x, t) \end{cases}$ continues par morceaux et intégrables sur I
4. Domination : $\exists \varphi : I \rightarrow \mathbb{R}, \mathcal{C}_M$ et intégrable sur $I, \forall (x, t) \in J \times I, \left| \frac{\partial f}{\partial x}(x, t) \right| \leq \varphi(t)$

Alors

$$\begin{aligned} - g \begin{cases} J \rightarrow \mathbb{K} \\ x \rightarrow \int_I f(x, t) dt \end{cases} \text{ est } \mathcal{C}^1 \\ - g'(x) = \int_I \frac{\partial f}{\partial x}(x, t) dt \end{aligned}$$

Caractérisation séquentielle et TCD



- **Version Light** : L'hypothèse de domination affaiblie : $\forall [a, b] \subset J, \exists \varphi_{a,b}, \mathcal{C}_M$ et intégrable, $\forall (x, t) \in [a, b] \times I, \left| \frac{\partial f}{\partial x}(x, t) \right| \leq \varphi_{a,b}(t)$ suffit

Théorème

Si I est un segment $[c, d]$, et $\frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{(x,t)} \rightarrow \mathbb{K}$ est continue alors l'hypothèse de domination de la version light est automatiquement vérifiée

$\Gamma(x) = \int_0^{+\infty} t^{x-1} e^{-t} dt$ est \mathcal{C}^1 sur \mathbb{R}_+^*

Théorème de dérivabilité - Généralisation

Soit $f \Big|_{J \times I} \rightarrow \mathbb{K}$
 $(x,t) \rightarrow f(x,t)$

1. $\forall t \in I, x : f(x,t)$ est \mathcal{C}^k

2. $\forall x \in J, t : \frac{\partial^j f}{\partial x^j}$ est \mathcal{C}_M et intégrable sur $I, \forall j \in \llbracket 0, k \rrbracket$

3. Domination : $\exists \varphi : I \rightarrow \mathbb{R}, \mathcal{C}_M$ et intégrable sur $I, \forall (x,t) \in J \times I, \left| \frac{\partial^k f}{\partial x^k}(x,t) \right| \leq \varphi(t)$

Alors $g \Big|_x \rightarrow \int_I f(x,t) dt$ est \mathcal{C}^k

$\forall j \in \llbracket 0, k \rrbracket, g^{(j)}(x) = \int_I \frac{\partial^j f}{\partial x^j}(x,t) dt$

Δ Récurrence sur k : On applique l'IAF à $\frac{\partial^{k-1} f}{\partial x^{k-1}}$ entre a et x pour vérifier les hypothèses du théorème à l'ordre $k-1$

– **Version Light** : L'hypothèse de domination affaiblie : $\forall [a,b] \subset J, \exists \varphi_{a,b}, \mathcal{C}_M$ et intégrable,

$\forall (x,t) \in [a,b] \times I, \left| \frac{\partial^k f}{\partial x^k}(x,t) \right| \leq \varphi_{a,b}(t)$ suffit

“ Interversion \lim / \int : On peut calculer $\lim_{x \rightarrow +\infty} \int_I f(x,t) dt$ en appliquant la caractérisation séquentielle et le TCD

Intégrales de Fresnel

$\int_0^{+\infty} \cos(t^2) dt = \int_0^{+\infty} \sin(t^2) dt = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2}}$

On montre l'existence puis on se ramène à $\int_0^{+\infty} e^{it^2} dt = \frac{1+i}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2}}$

On étudie alors $F(x) = \int_0^{+\infty} \frac{e^{x^2(t^2-i^2)}}{t^2-i^2} dt$, on montre qu'elle est \mathcal{C}^1 en utilisant le théorème de dérivation et le TLD en 0

$\Delta F(A) - F(0) = \int_0^A F'(x) dx$ on montre $F(A \rightarrow +\infty) = 0$ par CS et TCD

Le calcul de $F(0)$ donne la réponse

1 Définition

Définition

DEF: On appelle série entière la série de fonction $\sum_{n=0}^{+\infty} a_n z^n$

2 Rayon de convergence

Définition

DEF: On note $X = \{r \geq 0, (|a_n| r^n)_{n \in \mathbb{N}} \text{ bornée} \}$:

$$\begin{cases} R = \sup X \text{ si } X \text{ majoré} \\ R = +\infty \text{ sinon} \end{cases}$$

$$- r \in X \Rightarrow \forall r' \in [0, r], r' \in X$$

$$\Delta \left| a_n \right| r'^n = |a_n| r^n \left(\frac{r'}{r} \right)^n$$

DEF: Autre définition :

$$\begin{cases} Y = \{r \geq 0, a_n r^n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} 0\} \\ Z = \{r \geq 0, \sum a_n r^n \text{ converge}\} \end{cases}, R = \sup Y = \sup Z$$

$$\text{💡 } \sum a_n \text{ cv} \Rightarrow a_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} 0 \Rightarrow a_n \text{ bornée}$$

$$\Delta Z \subset Y \subset X \Rightarrow R_Z \leq R_Y \leq R_X \text{ on suppose par l'absurde que } R_Z < R_X$$

Disque ouvert de convergence

Définition

DEF: $\begin{cases} D(O, R) = \{z \in \mathbb{C}, |z| < R\} \text{ si } R \text{ est fini} \\ D(O, R) = \mathbb{C} \text{ sinon} \end{cases}$

$$- \begin{cases} |z| < R \Leftrightarrow z \in D(O, R) \Leftrightarrow \sum a_n z^n \text{ acv} \\ |z| > R \Leftrightarrow \sum a_n z^n \text{ dvg} \end{cases}$$

$$\Delta |z| = R \Leftrightarrow \text{On ne peut rien dire}$$

$$\Delta \text{ Par définition de la borne sup on considère } r \text{ tel } |z| < r \Rightarrow |a_n z^n| = |a_n| r^n \times \left(\frac{|z|}{r} \right)^n \leq M + \left(\frac{|z|}{r} \right)^n \text{ Converge} \Rightarrow \text{Majorée}$$

Comparaison de séries

Théorème

$$- a_n = O_{ou o}(b_n) \Rightarrow R_a \geq R_b$$

$$- a_n \sim b_n \Rightarrow R_a = R_b$$

$$a_n = O(b_n) : b_n r^n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} 0 \Rightarrow a_n r^n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} 0 \Rightarrow \{b_n r^n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} 0\} \subset \{a_n r^n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} 0\} \Rightarrow R_b \leq R_a$$

Règle de d'Alembert

Si $a_n \neq 0$ APCR et si $\left| \frac{a_{n+1}}{a_n} \right| \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} l \in \mathbb{R}_+ \cup \{+\infty\}$ alors $R = \frac{1}{l}$

D'Alembert pour les séries appliqué à $u_n = a_n z^n$

- $l|z| < 1 \Rightarrow R \geq \frac{1}{l}$
- $l|z| > 1 \Rightarrow R \leq \frac{1}{l}$

La réciproque est fautive : $\sum a_n z^n$ a pour RCV $R \not\Rightarrow \left| \frac{a_{n+1}}{a_n} \right| \rightarrow \frac{1}{R}$

On ne peut pas appliquer la règle pour des séries lacunaires $a_n = 0$ pour un nombre fini de valeurs

On revient à la règle de d'Alembert pour les séries numériques

Le rayon de convergence d'une fonction rationnelle de polynômes $\frac{P(n)}{Q(n)} z^n$ est 1

- a_n bornée $\Rightarrow R \geq 1$
- $a_n \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} 0 \Rightarrow R \leq 1$

Régularité de la somme

Soit $\sum a_n z^n$ une série entière de RCV > 0

1. $\sum a_n z^n$ acv sur $\mathbf{D}(O, \mathbb{R})$
2. $\sum a_n z^n$ cvn sur $\overline{\mathbf{D}(O, \mathbb{R})}$ Disque fermé de convergence pour $r < R$
3. $f(z) = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n z^n$ continue sur le segment ouvert de convergence

2. $\|u_n\|_{\infty, \overline{\mathbf{D}(O, r)}}$
3. Continuité de u_n polynomiale

Corollaire : $\sum a_n z^n$ cvn sur tout compact inclus dans $\mathbf{D}(O, r)$

$z \rightarrow |z|$ bornée et atteint ses bornes $\Rightarrow K \subset \overline{\mathbf{D}(O, r)} \subset \mathbf{D}(O, r)$ et cvn sur $\overline{\mathbf{D}(O, |z_0|)}$

3 Opérations sur les séries entières

3.1 Opérations élémentaires

Addition

- $\sum (a_n + b_n) z^n$ a pour RCV $R_c \geq \min(R_a, R_b)$
- $R_c = \min(R_a, R_b)$ si $R_a \neq R_b$

$$\mathbb{A} \quad |z| < \min(R_a, R_b) \Rightarrow \begin{cases} |z| < R_a \Rightarrow \sum a_n z^n \text{ acv} \\ |z| < R_b \Rightarrow \sum b_n z^n \text{ acv} \end{cases} \Rightarrow \sum (a_n + b_n) z^n \text{ acv}$$

Produit de Cauchy

On pose $c_n = \sum_{k=0}^n a_k b_{n-k}$

1. $\sum c_n z^n$ a pour RCV $R_c \geq \min(R_a, R_b)$
2. $\forall z \in \mathbf{D}(O, R_c), C(z) = A(z) \times B(z)$

$$\mathbb{A} \quad |z| < \min(R_a, R_b) \Rightarrow \begin{cases} |z| < R_a \Rightarrow \sum a_n z^n \text{ acv} \\ |z| < R_b \Rightarrow \sum b_n z^n \text{ acv} \end{cases} \Rightarrow \sum c_n z^n \text{ acv} \text{ Cf début d'année et } C(z) = A(z) \times B(z)$$

3.2 Intégration et dérivation

$$- \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{a_n}{n+1} z^{n+1} \text{ et } \sum_{n=1}^{+\infty} n a_n z^{n-1} \text{ ont le même RCV}$$

DEF: Séries entières à valeurs réelles : $\sum a_n x^n$ avec $(a_n)_{n \in \mathbb{N}} \in \mathbb{C}^{\mathbb{N}}$ et $x \in \mathbb{R}$

Intégration terme à terme

On pose pour $x \in]-R, R[$ [Intervalle de convergence, $f(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n x^n$

1. $\sum a_n x^n$ cvn sur tout segment de $] - R, R[$
2. f est continue sur $] - R, R[$
3. $\forall x \in] - R, R[, \int_0^x f(t) dt = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{a_n}{n+1} x^{n+1}$

$$\mathbb{A} \quad \begin{aligned} & - \|u_n\|_{\infty}^{[a,b]} \leq |a_n| r^n \\ & - \text{Version Light du théorème de continuité} \\ & - \text{Intégration sur un segment} \end{aligned}$$

Dérivation terme à terme

1. f est \mathcal{C}^1 sur $] - R, R[$
2. $f'(x) = \sum_{n=1}^{+\infty} n a_n x^{n-1}$

$$\mathbb{A} \quad - \text{Théorème d'intégration à } g(x) = \sum_{n=1}^{\infty} n a_n x^{n-1} = \sum_{n=0}^{+\infty} (n+1) a_{n+1} x^n$$

$$- \text{Généralisation : } f \text{ est } \mathcal{C}^{+\infty} \text{ sur }] - R, R[\text{ et } f^{(n)}(x) = \sum_{n=k} n(n-1) - (n-k+1) a_n x^{n-k} = \sum_{n=0}^{+\infty} (n+k)(n+k-1) - (n+1) a_{n+k} x^n$$

$$\mathbb{H} \quad \frac{1}{(1-x)^{n+1}} = \sum_{n=0}^{+\infty} \binom{n+k}{k} x^n, \forall x \in]-1, 1[$$

Unicité du développement

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n \text{ de RCV } R > 0$$

– f est \mathcal{C}^∞ sur $] - R, R[$

– $a_n = \frac{f^{(n)}(0)}{n!}$

– **Corollaire** : $\sum a_n x^n = \sum b_n x^n, \forall x \in] - R, R[$ alors $a_n = b_n, \forall n \in \mathbb{N}$

– **Corollaire du corollaire**

– $f(x) = \sum a_n x^n$ est paire sur $] - R, R[$ alors $a_n = 0 \forall n$ impair Si f impaire non

$\blacktriangle \mid \sum a_n x^n = \sum (-1)^n a_n x^n, \forall x \in] - R, R[\Rightarrow a_n = (-1)^n a_n, \forall n \in \mathbb{N} \Rightarrow (n \text{ impair} \Rightarrow a_n = 0)$

Unicité des coefficients d'une série entière de la variable complexe

$$\exists r > 0, \forall z \in \mathbf{D}(O, r), \sum a_n z^n = \sum b_n z^n, \forall n \in \mathbb{N}$$

4 Fonctions développables en séries entières

Développement en séries entières

On dit que f est développable en série entières si

$$\exists r > 0, \exists (a_n)_{n \in \mathbb{N}} \in \mathbb{K}^{\mathbb{N}}, \forall x \in] - r, r[, f(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n x^n$$

Développement en série de Taylor

On dit que f est développable en séries de Taylor sur $] - r, r[$ si

$$\forall x \in] - r, r[, f(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} x^n$$

– f DSE sur $] - r, r[\Leftrightarrow f$ développable en séries de Taylor sur $] - r, r[$

$\blacktriangle \mid f$ développable en série entière sur $] - r, r[\Rightarrow f \in \mathcal{C}^\infty$ mais la réciproque est fausse

– f DSE sur $I \Leftrightarrow \forall x \in I, R_n(x) \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} 0$ où $R_n(x) = \int_0^x \frac{(x-t)^n}{n!} f^{(n+1)}(t) dt$

$\blacktriangle \mid$ Taylor avec reste intégral

Méthodes de calcul du DSE d'une fonction

- Opérations élémentaires et produit de Cauchy
- Intégration et dérivation
- Equation différentielle + Analyse-Synthèse
- Equation fonctionnelle + Analyse-Synthèse
- Majoration de R_n
- Interversion \sum, \int ou \sum / \sum

Fonction	Développement		R
e^z	$\sum_{n=0}^{+\infty} \frac{z^n}{n!}$	$\forall z \in \mathbb{C}$	$+\infty$
$\frac{1}{1-z}$	$\sum_{n=0}^{+\infty} z^n$	$\forall z \in \mathbb{C}, z < 1$	$+\infty$
$\cosh(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$	$\sum_{n=0}^{+\infty} \frac{x^{2n}}{(2n)!}$		$+\infty$
$\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$	$\sum_{n=0}^{+\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!}$		$+\infty$
$\cos(x) = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2}$	$\sum_{n=0}^{+\infty} (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!}$		$+\infty$
$\sin(x) = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2}$	$\sum_{n=0}^{+\infty} (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!}$		$+\infty$
$\ln(1+x)$	$\sum_{n=0}^{+\infty} (-1)^n \frac{x^{n+1}}{n+1}$		1
$\arctan(x)$	$\sum_{n=0}^{+\infty} (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{2n+1}$	$\forall x \in]-1, 1[$	1
$\arcsin(x)$	$\sum_{n=0}^{+\infty} \binom{2n}{n} \frac{1}{2^{2n}} \frac{x^{2n+1}}{2n+1}$		1

Théorème de Fubini pour les doubles séries

Soit $(a_{n,k})_{(n,k) \in \mathbb{N}^2}$ suite double à valeurs dans \mathbb{K}

$$1. \forall n \in \mathbb{N} \text{ } n \text{ fixé, } \sum_{k=0}^{+\infty} a_{n,k} \text{ acv}$$

$$2. \sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{k=0}^{+\infty} |a_{n,k}| \text{ cv}$$

Alors $\sum_{n=0}^{+\infty} \sum_{k=0}^{+\infty} a_{n,k} = \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{n=0}^{+\infty} a_{n,k}$

À partir du théorème de la double limite pour les séries



Fraction rationnelle

Soit $F(z) = \frac{P(z)}{Q(z)}$ une fraction rationnelle telle que 0 n'est pas racine de Q

Alors F est DSE et RCV : $R = \min\{|a_i|, a_i \text{ racine de } Q\}$

On décompose F en éléments simple comme somme des $\frac{1}{(z - a_i)^k}$



Développement en séries entières ailleurs qu'en 0

DEF: f est DSE en a si $\exists r > 0, \exists (a_n)_{n \in \mathbb{N}} \in \mathbb{C}^{\mathbb{N}}, \forall z \in \mathbf{D}(a, r), f(z) = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n (z - a)^n$

– $f(z)$ DSE en $a \Leftrightarrow g(z) = f(z + a)$ DSE en 0

💡 On se ramène toujours au DSE en 0

5 Retrouver la fonction égale à la série entière

Séries entières de la forme $\sum P(n)x^n$

- $RCV = 1$
- On décompose P dans la base des polynômes de Hilbert
- On reconnaît des expressions de la forme $\frac{1}{1-x}$

Séries entières de la forme $\sum \frac{P(n)}{Q(n)}x^n$

- On fait apparaître des développements de la forme
 - $\arctan(u) = \sum_{n=0}^{+\infty} (-1)^n \frac{u^{2n+1}}{2n+1}$
 - $\operatorname{arctanh} = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{u^{2n+1}}{2n+1}$

Séries entières de la forme $\sum \frac{P(n)}{n!}x^n$

- On décompose P dans la base des polynômes de Hilbert et on se ramène au type exponentiel
- $RCV : \frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{P(n+1)}{P(n)} \rightarrow 1 \frac{1}{n+1} \xrightarrow{n \rightarrow 0} +\infty \Rightarrow RCV = +\infty$

Séries entières vérifiant une relation de récurrence

- On isole les premiers termes connus et on réindexe la somme pour faire apparaître la relation de récurrence
- On développe et on dérive si besoin les termes pour faire apparaître des dérivées de f dans chacun d'eux
- En dérivant l'expression suffisamment on fait apparaître une équation différentielle de f

Séries entières où a_n est une intégrale

- Intersion somme intégrale avec le TITATSUS ou le TITATSUIQ

6 Étude au bord du disque ou de l'intervalle de convergence

Prolongement au bord pour des séries alternées

- CSSA
- $\|R_n\|_{\infty}^I \leq f(n) \xrightarrow{n \rightarrow 0} 0$ D'où $R_n \xrightarrow{cvu} 0$
- u_n converge uniformément et est continue $\Rightarrow \sum u_n$ continue on peut donc passer à la limite



$$\begin{aligned}
- \ln 2 &= \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} \\
- \arctan 1 &= \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} = \frac{\pi}{4}
\end{aligned}$$

Exemple

Logarithme complexe

DEF: Pour $z \in \mathbb{C} \setminus \mathbb{R}_-$, on définit $\ln \begin{cases} z \\ z \end{cases} \begin{matrix} \rightarrow \mathbb{C} \\ \rightarrow \ln|z| + i\theta \end{matrix}$

- Le logarithme complexe est continu
- $\forall z \in \mathbf{D}(0, 1), \ln(1+z) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} z^n$

7 Séries génératrices

Définition

DEF: $\mathbf{G}_X(t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \mathbf{P}(X=n)t^n$ est une série génératrice

- $R_{cvX} \geq 1$
- $\blacktriangle \mid a_n$ est une suite bornée

- $\mathbf{G}_X(t) = \mathbf{E}(t^X)$
- $\blacktriangle \mid$ Théorème de transfert

Propriétés

- $\mathbf{G}_X(1) = 1$
- $\mathbf{G}_X(t)$ est définie sur $[-1, 1]$
- $\blacktriangle \mid R_{cv} \geq 1 \Rightarrow \mathbf{G}_X(t)$ est définie sur $] -1, 1[$ et on vérifie les cas -1 et 1

- $\mathbf{G}_X(t) = \mathbf{G}_Y(t) \Rightarrow X = Y$
- $\blacktriangle \mid$ Par unicité du développement en séries entières

- $\mathbf{G}_{X+Y}(t) = \mathbf{G}_X(t)\mathbf{G}_Y(t)$
- $\blacktriangle \mid \mathbf{G}_{X+Y} = \sum_{n=0}^{+\infty} \left(\sum_{k=0}^n \mathbf{P}(X=k)\mathbf{P}(Y=n-k) \right) t^n \rightarrow$ Produit de Cauchy de \mathbf{G}_X et \mathbf{G}_Y

Propriétés

- X admet une espérance finie $\Leftrightarrow \mathbf{G}_X$ est dérivable en 1 et $\mathbf{G}'_X(1) = \mathbf{E}(X)$
- $\blacktriangle \mid$
 - \Rightarrow : Application du théorème de dérivation à \mathbf{G}_X
 - \Leftarrow : Par l'absurde on suppose $\sum na_n$ divergente et on montre qu'alors \mathbf{G}_X n'est pas dérivable en 1

- X admet une racine Ou un moment d'ordre 2 $\Leftrightarrow \begin{cases} \mathbf{G}_X \text{ est dérivable deux fois en 1} \\ \mathbf{V}(X) = \mathbf{G}''_X(1) + \mathbf{G}'_X(1) - \mathbf{G}'_X(1)^2 \end{cases}$

Lois usuelles

$X \hookrightarrow$	$\mathcal{B}(P)$	$\mathcal{B}(n, p)$	$\mathcal{G}(p)$	$\mathcal{P}(\lambda)$
$\mathbf{G}_X(t) =$	$1 - p + pt$	$(1 - p + pt)^n$	$\frac{p^t}{1 - (1 - p)t}$	$e^{\lambda(t-1)}$
$R =$	$+\infty$	$+\infty$	$\frac{1}{1 - p}$	$+\infty$

Convolution

- Soit $(X_n)_{n \in \mathbb{N}}$ une suite de vadr iid qui suivent une même loi
Soit N vadr indépendantes des X_i à valeurs dans \mathbb{N}^*

Soit $S_N = X_1 + \dots + X_N$

- $\mathbf{G}_{S_N}(t) = \mathbf{G}_N \circ \mathbf{G}_X(t)$

$$\mathbb{A} \left| (S_N = n) = \bigcup_{k=1}^{+\infty} (S_N = n, N = k)_{\text{Incompatibles}} \text{ puis simplification puis Fubini} \right.$$

1 Définitions

DEF: On appelle courbe paramétrée *Arc paramétré* de classe \mathcal{C}^k un couple (I, f) où

- I est un intervalle de \mathbb{R}
- $f \left| \begin{array}{l} I \\ t \end{array} \right. \rightarrow \mathbb{R}^2$ de classe \mathcal{C}^k sur I

Interprétation	Position	Vitesse	Accélération
Expression	$M(t) = x(t)\vec{i} + y(t)\vec{j}$	$\frac{dM}{dt}x'(t)\vec{i} + y'(t)\vec{j}$	$\frac{d^2M}{dt^2}x''(t)\vec{i} + y''(t)\vec{j}$

DEF: Le support *trajectoire* est $f(I) = \{M(t), t \in I\}$

Régularité

DEF: On dit que M_0 est un point régulier si $\vec{f}'(t_0) \neq (0, 0) \Leftrightarrow (x'(t_0), y'(t_0)) \neq (0, 0)$

DEF: On dit que M_0 est birégulier si de plus $(f'(t_0), f''(t_0))$ ne sont pas colinéaires

DEF: On dit que l'arc (I, f) est régulier si tous ses points le sont

DEF: Un point qui n'est pas régulier est dit stationnaire $\Leftrightarrow x'(t_0) = y'(t_0) = 0$

- M_0 est un point double de l'arc si $\exists(t_1, t_2) \in I^2, t_1 \neq t_2$ et $M_0 = M(t_1) = M(t_2)$
Idem pour un point multiple

Un même support peut avoir plusieurs paramétrages

Une fonction réelle $y = \varphi(x)$ peut être paramétrée par $\begin{cases} x(t) = t \\ y(t) = \varphi(t) \end{cases}$

Tangente

DEF: Si $\vec{u}(t) = \frac{\overrightarrow{M(t_0)M(t)}}{\|\overrightarrow{M(t_0)M(t)}\|}$ admet une limite $\pm \vec{u}$ en t_0^+ et t_0^-

On dit que l'arc admet une tangente en M_0 en M_0 qui est la droite $M_0 + \text{vect}(\vec{u})$

- Limite opposée : Tangente normale
- Limite égale : Point de rebroussement
- \triangle Limite différente : Point anguleux

- Si M_0 est régulier, l'arc (I, f) admet une tangente dirigée par $\frac{\vec{f}'(t_0)}{\|\vec{f}'(t_0)\|}$

On fait un DL sur x et y pour exprimer $\frac{\overrightarrow{M(t_0)M(t)}}{\|\overrightarrow{M(t_0)M(t)}\|}$

– **Équation de la tangente** : $(x - x_0)y'(t_0) - (y - y_0)x'(t_0) = 0$

$$\Delta \left| T = \{ \text{Points } M \text{ du plan, } \overrightarrow{M_0M}, \text{ continu à } \overrightarrow{f'(t_0)} \} \Leftrightarrow \begin{vmatrix} x - x_0 & x'(t_0) \\ y - y_0 & y'(t_0) \end{vmatrix} = 0 \right.$$

– **Équation de la normale en un point régulier** : $(x - x_0)y'(t_0) + (y - y_0)x'(t_0) = 0$

$$\Delta \left| N = \{ M, \overrightarrow{M_0M} \perp \overrightarrow{f'(t_0)} \} \right.$$

Plan d'étude

1. Domaine d'étude

Caractéristique	Domaine d'étude	Prolongement
T périodique	Intervalle de longueur T	Rien ou symétrie(s) axiale
Parité	$t \geq 0$	Symétrie axiale
$a(t + T) = b(t)$	Intervalle de longueur T	Symétrie selon la bissectrice
$a(t + T) = \alpha + a(t)$	Intervalle de longueur T	Translation de vecteur $\vec{\alpha}$

2. Tableau de variation

t
x'
x
y'
y
$m = \frac{y'}{x'}$ Pente de la tangente en $M(t)$

3. Branches infinies S_i il y en a

Caractéristique	$\begin{cases} x \rightarrow \pm\infty \\ y \rightarrow b \end{cases}$	$\begin{cases} x \rightarrow a \\ y \rightarrow \pm\infty \end{cases}$	$\begin{cases} x \rightarrow \pm\infty \\ y \rightarrow \pm\infty \end{cases}$
Branche infinie	$y = b$	$x = a$	On regarde $\lim \frac{y(t)}{x(t)}$
			$\frac{y}{x} \rightarrow 0$ Branche parabolique d'axe Ox $\frac{y}{x} \rightarrow +\infty$ Branche parabolique d'axe Oy $\begin{cases} \frac{y}{x} \rightarrow a \\ y - ax \rightarrow b \end{cases}$ $y = ax + b$

4. Tracé

5. Recherche de points multiples E éventuellement

$$\text{On résout } \begin{cases} x(t_1) = x(t_2) \\ y(t_1) = y(t_2) \end{cases} \text{ avec } t_1 \neq t_2$$

1 Systèmes linéaires

DEF: On appelle système linéaire différentiel, une équation de la forme

$$X'(t) = A(t)X(t) + B(t) \quad (E)$$

DEF: On appelle système différentiel homogène associé à (E)

$$X'(t) = A(t)X(t) \quad (H)$$

Définition

$$- \mathcal{S}_E = \mathcal{S}_H + X_0$$

$$\blacktriangle \mid X' = AX + B \Leftrightarrow (X - X_0)' = A(X - X_0)$$

Théorème

Théorème de Cauchy linéaire

Un problème de Cauchy $\begin{cases} (E) : X'(t) = A(t)X(t) + B(t) \\ (CI) : X(t_0) = X_0 \end{cases}$ admet une unique solution finie sur I

Propriétés

- \mathcal{S}_H et $\mathfrak{M}_{n,1}(\mathbb{K})$ sont isomorphes
 $\Rightarrow \dim \mathcal{S}_H = n$

$$\blacktriangle \mid \text{On considère } \varphi \mid \begin{matrix} \mathcal{S}_H & \rightarrow & \mathfrak{M}_{n,1}(\mathbb{K}) \\ X & \rightarrow & X(t_0) \end{matrix}$$

Propriétés

Systèmes différentiels à coefficients constants

DEF: C'est un système $X'(t) = AX(t) + B(t)$ où A est indépendant du temps

- X est une solution réelle de (H) $\Leftrightarrow X$ est la partie réelle d'une solution complexe de (H)

Méthode

Résolution de (H) quand (A) est diagonalisable

- A diagonalisable $\Leftrightarrow \begin{cases} \exists P \in GL_n(\mathbb{K}) \\ \exists D \in \mathcal{D}_n(\mathbb{K}) \end{cases}, A = PDP^{-1}$
 $(H) : X' = PDP^{-1}X$

- On pose $Y = P^{-1}X \Rightarrow (H) : Y' = DY \Leftrightarrow \begin{cases} y'_1 = \lambda_1 y_1 \\ \vdots \\ y'_n = \lambda_n y_n \end{cases}$ et résolution des équations individuelles

- “
- On a pas besoin de calculer P^{-1}
 - $X = PY = C_1 e^{\lambda_1 t} A_1 + \dots + C_n e^{\lambda_n t} A_n$ or $\dim \mathcal{S}_H = n \Rightarrow (X_1 - X_n)$ base de \mathcal{S}_H
 - Si A est diagonalisable sur \mathbb{C} seulement, on résout sur \mathbb{C} puis on prend les parties réelles

Résolution avec 2^e membre

- En posant $Y = P^{-1}X$, (E) devient $Y' = DY + P^{-1}B(t) = DY + C(t)$
- On résout n EDL du premier ordre avec second membre pour obtenir une solution particulière

- “
- Il faut alors calculer P^{-1}

Résolution dans le cas A trigonalisable

- $(H) : X' = AX \Leftrightarrow Y' = TY \Leftrightarrow \begin{cases} y'_1 = t_{11}y_1 + \dots + t_{1,n}y_n \\ \vdots \\ y'_n = t_{nn}y_n \end{cases}$
- On résout en remontant et en réinjectant les solutions obtenues

2 Équations différentielles linéaires scalaires

- DEF: $a_0 y^{(n)} + \dots + a_n y = b$ est une équation différentielle linéaire d'ordre n
 $a_i(t)$ sont des fonctions continues de I dans \mathbb{K}
- Soit $\mathcal{S}_E(J)$ l'ensemble des solutions de l'équation définies sur J
 1. $\mathcal{S}_E(J)$ est un sev
 2. $\mathcal{S}_E(J) = \mathcal{S}_H(J) + y_0$ Solution particulière

Superposition des solutions particulières

Soit $b = \sum_{i=1}^p b_i$

y_i solution particulière de $a_0 y^{(n)} + \dots + a_n y = b_i \Rightarrow y_0 = \sum_{i=1}^p y_i$ est une solution particulière de (E)

Forme résolue

DEF: $y^{(n)} + \dots + a_n y = b$

⚠ Les théorèmes de Cauchy ne s'appliquent qu'aux EDL pouvant se mettre sous forme résolue

3 Résolution d'équations différentielles

3.1 Ordre 1

Méthode de résolution

- Résolution de l'équation homogène associée
- Détermination d'une solution particulière
- Conditions initiales pour déterminer les constantes

- Soit a continue de primitive A ,

$y' + a(t)y = 0$ admet la droite vectorielle dirigée par $\varphi \left| \begin{array}{l} I \rightarrow \mathbb{K} \\ t \rightarrow e^{-A(t)} \end{array} \right.$ comme solution

▲ On montre que $Z \left| \begin{array}{l} I \rightarrow \mathbb{K} \\ t \rightarrow y(t)e^{A(t)} \end{array} \right.$ est \mathcal{C}^1 car y l'est et que $Z'(t) = 0$

💡 Pour des fonctions complexes, on décompose sur $\mathbb{R}e$ et $\mathbb{I}m$

- Le problème de Cauchy $\begin{cases} (E) & y' + ay = b \\ (CI) & y(t_0) = y_0 \end{cases}$ admet une unique solution

▲ La condition initiale fixe la valeur de la constante λ

Variation de la constante

- On injecte une solution de la forme $\lambda(t)e^{-A(t)}$ dans (E)
 $\lambda'(t)e^{-A(t)} - \lambda(t)a(t)e^{-A(t)} + \lambda(t)a(t)e^{-A(t)} = b(t) \Leftrightarrow \lambda'(t) = b(t)e^{A(t)}$
- On primitive λ' ainsi obtenue pour obtenir une solution particulière

Cas d'une équation non résolue

1. Si $a_0 \neq 0$ il suffit de diviser par a_0
2. Sinon il faut faire une étude séparée sur les différents intervalles
Raccord : On fixe ensuite les constantes λ pour assurer la continuité des fonctions et des dérivées

⚠ Le théorème de Cauchy n'est plus valable

Équations de Bernoulli

$(E) : ay' + by + cy^\alpha = 0$

- On pose $z = \frac{1}{y^{\alpha-1}}$

- On est ramené à $(F) : \frac{a}{1-\alpha}z' + bz + c = 0$

3.2 Ordre 2

- Soient $(E) : y'' + a(t)y' + b(t)y = c(t)$ et $(S) : X' = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -b(t) & -a(t) \end{pmatrix} X + \begin{pmatrix} 0 \\ c(t) \end{pmatrix}$

\mathcal{S}_E et \mathcal{S}_S sont isomorphes

▲ On montre que $\varphi \left| \begin{array}{l} \mathcal{S}_E \rightarrow \mathcal{S}_H \\ y \rightarrow \begin{pmatrix} y \\ y' \end{pmatrix} \end{array} \right.$ est un bijective

- Le problème de Cauchy $\begin{cases} (E) : y'' + ay' + by = c(t) \\ (CI) : \begin{cases} y(t_0) = y_0 \\ y'(t_0) = y'_0 \end{cases} \end{cases}$ admet une unique solution
- $\mathcal{S}_H(I)$ est un sev de dim 2
- $\Delta \begin{cases} \psi \\ y \end{cases} \begin{matrix} \mathcal{S}_H \rightarrow \mathbb{K}^2 \\ y \rightarrow (y(t_0), y'(t_0)) \end{matrix}$ est un isomorphisme
- Pour une EDL à coefficients constants, $\mathcal{S}_H \subset \mathcal{C}^\infty(\mathbb{R}, \mathbb{K})$

Résolution de (H).

- On recherche des solutions sous la forme $y(t) = e^{rt}$
- On injecte dans (H) $\Rightarrow r^2 + ar + b = 0$

Δ	\mathbb{C}	\mathbb{R}
$\Delta > 0$	$\begin{cases} y_1(t) = e^{r_1 t} \\ y_2(t) = e^{r_2 t} \end{cases}$ non colinéaires \Rightarrow Base $\mathcal{S}_H = \{\lambda e^{r_1 t} + \mu e^{r_2 t}\}$	$\begin{cases} y_1(t) = e^{r_1 t} \\ y_2(t) = e^{r_2 t} \end{cases}$ non colinéaires \Rightarrow Base $\mathcal{S}_H = \{\lambda e^{r_1 t} + \mu e^{r_2 t}\}$
$\Delta < 0$		$y = \nu e^{(\alpha+i\beta)t} + \rho e^{(\alpha-i\beta)t}$ Choix de $\nu = \rho = \frac{1}{2}$ et $\frac{1}{2i}$ pour solutions réelles $\begin{cases} y_1(t) = e^{\alpha t} \cos(\beta t) \\ y_2(t) = e^{\alpha t} \sin(\beta t) \end{cases}$ non colinéaires \Rightarrow Base $\mathcal{S}_H = \{\lambda e^{\alpha t} \cos(\beta t) + \mu e^{\alpha t} \sin(\beta t)\}$ $= \{A e^{\alpha t} \cos(\beta t + \varphi)\}$ $= \{e^{\alpha t} (\lambda \cosh(\beta t) + \rho \sinh(\beta t))\}$
$\Delta = 0$	$\begin{cases} y_1(t) = e^{r_0 t} \\ y_2(t) = t e^{r_0 t} \end{cases}$ non colinéaires \Rightarrow Base $\mathcal{S}_H = \{(\lambda + \mu t) e^{r_0 t}\}$	$\begin{cases} y_1(t) = e^{r_0 t} \\ y_2(t) = t e^{r_0 t} \end{cases}$ non colinéaires \Rightarrow Base $\mathcal{S}_H = \{(\lambda + \mu t) e^{r_0 t}\}$

Résolution avec second membre

Second membre	Recherche de solution particulière sous la forme
$P(t)$	$Q(t)$ avec $\deg Q = \deg P$
$P(t)e^{mt}$	$Q(t)e^{mt}$ <ul style="list-style-type: none"> – $\deg Q = \deg P$ si m n'est pas racine de l'EC – $\deg Q = \deg P + 1$ si m est racine simple de l'EC – $\deg Q = \deg P + 2$ si m est racine double de l'EC
Autre	Cas principal

Lien avec les systèmes différentiels linéaires

- (H) est équivalente à $X' = AX$ où $X = \begin{pmatrix} y \\ y' \end{pmatrix}$ et $A = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -b & -a \end{pmatrix}$
- $\chi_A(\lambda) = \begin{vmatrix} \lambda & -1 \\ b & \lambda + a \end{vmatrix} = \lambda^2 + a\lambda + b$ d'où $\chi_A(\lambda) = 0 \Leftrightarrow \lambda^2 + a\lambda + b = 0$ (EC)
- $\begin{cases} \Delta \neq 0 \Rightarrow A \text{ diagonalisable} \\ \Delta = 0 \Rightarrow A \text{ trigonalisable} \end{cases}$, on retrouve les cas précédents en se ramenant au nouveau système simplifié

Cas général : Coefficients non constants

Pas d'équation caractéristique



1. On connaît une solution particulière u ne s'annulant pas
 - On passe en forme résolue
 - On pose $z = \frac{y}{u}$ est \mathcal{C}^2 et on injecte dans (E)
 - On pose $Z = z'$ pour se ramener à $(2u' + au)Z + uZ' = c(t)$
 - On obtient Z puis z par intégration puis $y = uz$
2. On cherche une solution sous forme d'un DSE
 - Analyse : On pose $y = \sum a_n t^n$ et on injecte dans (E) pour trouver une relation de récurrence
 - Synthèse : On vérifie $RCV > 0$ et on ramène éventuellement y à des fonctions usuelles
3. Changement de variable
 - On pose $t = \varphi(x)$ où φ est un \mathcal{C}^2 -difféomorphisme et $z(x) = y(t) = y(\varphi(x))$
 - $\begin{cases} z'(x) = y'(t) \times \varphi'(x) \\ z''(x) = y''(t) \times \varphi'(x)^2 + y'(t)\varphi''(x) \end{cases}$ et on peut inverser ce système pour déterminer y' et y''
d'où une EDL d'ordre 2 en z

Ces méthodes servent aussi à résoudre un DL à coefficients constants $y'' + ay' + by = c(t)$ où $c(t)$ est de forme quelconque

Équation d'Euler

$t^2 y'' + aty' + by = c(t)$ où a et b sont constants

- On résout séparément sur \mathbb{R}_+^* et \mathbb{R}_-^*
- Changement de variable : $y(t) = y(e^x) = z(x)$

3.3 Ordre n

Méthode

Résolution d'une équation différentielle à coefficients constants d'ordre n

$$(E) : y^{(n)} + a_{n-1}y^{(n-1)} + \dots + a_0y = b(t)$$

- $\mathcal{S}_E = \mathcal{S}_H + SP$
- On cherche y sous la forme e^{rt} et on injecte dans l'EC $\Rightarrow r^n + a_{n-1}r^{n-1} + \dots + a_0 = 0$
- P est scindé dans \mathbb{C} de racines $\left\{ \begin{array}{l} r_1 - r_p \\ \text{Multiplicités : } \alpha_1 + \dots + \alpha_p = n \end{array} \right.$
- $\left\{ \begin{array}{l} e^{r_1 t} - t^{\alpha_1-1} e^{r_1 t} \\ \vdots \\ e^{r_p t} - t^{\alpha_p-1} e^{r_p t} \end{array} \right.$ forme une base de \mathcal{S}_H

4 Compléments

Propriétés

Wronskien

DEF: Soient y_1 et y_2 deux solutions de (H)

$$\text{On appelle Wronskien de } y_1 \text{ et } y_2 : W(y_1, y_2)(t) = \begin{vmatrix} y_1(t) & y_2(t) \\ y_1'(t) & y_2'(t) \end{vmatrix}$$

DEF: On dit que (y_1, y_2) est un système fondamental de solutions de (H) si (y_1, y_2) est une base de \mathcal{S}_H

$$\begin{aligned} (y_1, y_2) \text{ est un système fondamental de solutions} &\Leftrightarrow \exists t_0 \in I, W(y_1, y_2)(t_0) \neq 0 \\ &\Leftrightarrow \forall t_0 \in I, W(y_1, y_2)(t_0) \neq 0 \end{aligned}$$

▲ | Lemme : $W(y_1, y_2)$ est solution de $y' + a(t)y = 0$

1 Dérivées partielles

Définition

- Soit $a \in U$, U ouvert $\Rightarrow \exists \mathbf{B}_o(a, r) \subset U$
Soit h vecteur de E , $\exists \delta > 0, \forall t \in [-\delta, \delta], a + th \in U$
On montre que pour $\delta = \frac{r}{2\|h\|} > 0, \forall t \in [-\delta, \delta], a + th \in \mathbf{B}_o(a, r) \subset U$

DEF: On pose alors $\varphi_h \begin{cases} [-\delta, \delta] & \rightarrow F \\ t & \rightarrow f(a + th) \end{cases}$
Si φ_h est dérivable en 0 on dit que f admet une dérivée en a selon le vecteur $h : \mathcal{D}_h f(a) = \varphi'_h(0)$
 $\mathcal{D}_h f(a) = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{f(a + th) - f(a)}{t}$
Si $h = 0$ alors $\varphi_h(t) = f(a) = cste, \forall t \in [-\delta, \delta]$ donc $\mathcal{D}_{0_E} f(a) = 0_F$

Si λh alors $\mathcal{D}_{\lambda h} f(a) = \lambda \lim_{t \rightarrow 0} \frac{f(a + t\lambda h) - f(a)}{\lambda t} = \lambda \mathcal{D}_h f(a)$

Dérivées partielles

DEF: Soit $h = e_j$ Vecteur de la base canonique
Si $\mathcal{D}_{e_j} f(a)$ existe on l'appelle dérivée partielle de f par rapport à e_j
On note $\mathcal{D}_{e_j} f(a)$, $\mathcal{D}_j f(a)$ ou $\frac{\partial f}{\partial x_j}(a)$
– Si $E = \mathbb{R}^2$ on note $\frac{\partial f}{\partial x}(a) = \mathcal{D}_{e_1} f(a)$ et $\frac{\partial f}{\partial y}(a) = \mathcal{D}_{e_2} f(a)$
– On a donc : $\frac{\partial f}{\partial x_j}(a)$
— La dérivée en 0 de $t \rightarrow f(a_1, \dots, a_j + t, \dots, a_p)$
— La dérivée en a_j de $x \rightarrow f(a_1, \dots, x, \dots, a_p)$ fonction partielle de f en a d'ordre j

Existence de dérivées partielles $\not\Rightarrow$ Continuité



- Soit $f \begin{cases} U \subset E & \rightarrow F = \mathbb{R}^n \\ a & \rightarrow f_1(a), \dots, f_n(a) \end{cases}$
 $\mathcal{D}_h f(a)$ existe $\Leftrightarrow \mathcal{D}_h f_i(a)$ existe $\forall i \in \llbracket 1, n \rrbracket$
Dans ce cas $\mathcal{D}_h f(a) = (\mathcal{D}_h f_1(a), \dots, \mathcal{D}_h f_n(a))$

Définition

2 Fonctions de classe \mathcal{C}^1

Définition

- On dit que f est de classe \mathcal{C}^1 sur U si f admet des dérivées partielles en tout point $a \in U$ et si ces dérivées partielles sont continues ie. $\frac{\partial f}{\partial x_j} \begin{cases} U & \rightarrow F \\ a & \rightarrow \frac{\partial f}{\partial x_j}(a) \end{cases}$ est continue

Théorème fondamental

– Si $f : U \rightarrow F$ est de classe \mathcal{C}^1 et soit $a \in U, \vec{h} \in E, a + \vec{h} \in U$

$$f(a + \vec{h}) = f(a) + \sum_{j=1}^p h_j \frac{\partial f}{\partial x_j}(a) + o(\|\vec{h}\|)$$

“ Pour $\begin{cases} F = \mathbb{R}^n \\ U \subset E = \mathbb{R}^p \end{cases}$ c'est le $DL_1(a)$ de f

Pour $n = 1$ et $p = 2$: $f(a + h) - f(a) = f(a_1 + h_1, a_2 + h_2) - f(a_1, a_2)$

▲ On applique le TAF : $f(a_1 + h_1, a_2 + h_2) = f(a_1, a_2) + h_1 \frac{\partial f}{\partial x}(a_1, a_2) + h_2 \frac{\partial f}{\partial y}(a_1, a_2) + A(h_1, h_2)$ et on montre $A(h_1, h_2) = o(\|\vec{h}\|)$

– **Corollaire** : $f \in \mathcal{C}^1 \Rightarrow f \in \mathcal{C}^0$

▲ On montre $\|f(a + \vec{h}) - f(a)\| \leq \|\vec{h}\| \sum_{j=1}^p \left\| \frac{\partial f}{\partial x_j} \right\| + o(\|\vec{h}\|) \xrightarrow{\vec{h} \rightarrow 0_E} 0$

Théorème

– $f \in \mathcal{C}^1 \Rightarrow f$ admet des dérivées suivant tout vecteur en $a, \forall a \in U$

Si on note $\vec{h} = (h_1, \dots, h_p)$ alors $\mathcal{D}_{\vec{h}} f(a) = \sum_{j=1}^p h_j \frac{\partial f}{\partial x_j}(a)$

Propriétés

Différentielle

DEF: $\kappa \begin{vmatrix} E & \rightarrow & F \\ \vec{h} & \rightarrow & \mathcal{D}_{\vec{h}} f(a) \end{vmatrix}$ est linéaire

On l'appelle la différentielle de f en a et on la note $df(a)$ ou $df(a)(\vec{h})$ ou $df(a) \cdot \vec{h}$

– $df(a) \cdot \vec{h} = \sum_{j=1}^p h_j \frac{\partial f}{\partial x_j}(a)$

“ $DL_1(a)$ de f : $f(a + \vec{h}) = f(a) + df(a) \cdot \vec{h} + o(\|\vec{h}\|)$

Définition

Notation différentielle

– $dx_j \begin{vmatrix} E & \rightarrow & \mathbb{R} \\ \vec{h} = (h_1, \dots, h_p) & \rightarrow & h_j \end{vmatrix}$ est une forme linéaire

– $df(a) \cdot \vec{h} = \sum_{j=1}^p h_j \frac{\partial f}{\partial x_j}(a) \Rightarrow df(a) \cdot \vec{h} = \sum_{j=1}^p \frac{\partial f}{\partial x_j}(a) dx_j(\vec{h})$ soit $df = \sum_{j=1}^p \frac{\partial f}{\partial x_j} dx_j$

Définition

– Soient (f_1, \dots, f_n) les fonctions coordonnées de $f \Leftrightarrow f(a) = (f_1(a), \dots, f_n(a))$

$f \in \mathcal{C}^1 \Leftrightarrow f_i \in \mathcal{C}^1 \forall i \in \llbracket 1, n \rrbracket$

Dans ce cas $df(a) \cdot \vec{h} = (df_1(a) \cdot \vec{h}, \dots, df_n(a) \cdot \vec{h})$

Propriétés

Matrice Jacobienne

DEF: On appelle matrice Jacobienne de f en a

$$J_f(a) = \left(\left(\frac{\partial f_i}{\partial x_j}(a) \right) \right)_{\substack{1 \leq i \leq n \\ 1 \leq j \leq p}}$$

$$J_f(a) = \begin{matrix} \overrightarrow{\text{grad}} f_1 \\ \vdots \\ \overrightarrow{\text{grad}} f_p \end{matrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial f}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_1}{\partial x_1}(a) & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_p}(a) \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1}(a) & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial x_p}(a) \end{bmatrix}$$

– $df(a) \in \mathcal{L}(E, F)$. De plus $\text{mat}_{B_C, B_C}(df(a)) = J_f(a)$
 $df(a) \cdot \vec{e}_j = \frac{\partial f}{\partial x_j}(a) \in F$

Définition

Opérations sur les fonctions \mathcal{C}^1

- $d(\lambda f + g) = \lambda df + dg$
- Soit B bilinéaire, $h \Big|_a \begin{matrix} U \subset E & \rightarrow & H \\ a & \rightarrow & B(f(a), g(a)) \end{matrix}$ est \mathcal{C}^1 et $dh(a) = B(df(a), g(a)) + B(f(a), dg(a))$
 Δ On montre que $\varphi_{\vec{k}}(t) = h(a + t\vec{k})$ est \mathcal{C}^1 et on évalue $\varphi'_{\vec{k}}(0)$

$$- d\left(\frac{1}{f}\right)(a) \cdot \vec{h} = -\frac{df(a)\vec{h}}{f^2(a)}$$

Δ On montre que $\varphi_{\vec{k}}(t) = \frac{1}{f(a + t\vec{k})}$ est \mathcal{C}^1 et on évalue $\varphi'_{\vec{k}}(0)$

Propriétés

3 Règle de la chaîne

Première règle de la chaîne

Soit φ fonction d'une variable de classe \mathcal{C}^1 telle $\varphi(I) \subset U$
 $f \circ \varphi$ est aussi une fonction \mathcal{C}^1 d'une variable

$$(f \circ \varphi)'(t) = df(\varphi(t)) \cdot \varphi'(t) = \sum_{j=1}^p \frac{\partial f}{\partial x_j}(\varphi(t)) \varphi'_j(t)$$

$$\Delta \left\{ \begin{array}{l} f(a + \vec{k}) = f(a) + df(a) \cdot \vec{k} + o(\|\vec{k}\|) \\ f(\varphi(t_0 + \vec{k})) = f(\varphi(t_0)) + k \left(df(\varphi(t_0)) \cdot \overrightarrow{\varphi'(t_0)} \right) + o(\|\vec{k}\|) + df(\varphi(t_0)) \cdot o(k) \end{array} \right.$$

$$\clubsuit \text{ Soient } f \Big| \begin{matrix} \mathbb{R}^2 & \rightarrow & \mathbb{R} \\ (x, y) & \rightarrow & f(x, y) \end{matrix} \text{ et } \varphi \Big| \begin{matrix} \mathbb{R}^2 & \rightarrow & \mathbb{R} \\ (x, y) & \rightarrow & (x, y) \end{matrix} : \left\{ \begin{array}{l} f \circ \varphi(t) = f(x(t), y(t)) \\ (f \circ \varphi)'(t) = \frac{\partial f}{\partial x}(x, y)x'(t) + \frac{\partial f}{\partial y}(x, y)y'(t) \end{array} \right.$$

– **Corollaire** : f constante sur U Ouvert convexe ou connexe $\Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial x_j} = 0$ sur $U, \forall j \in \llbracket 1, p \rrbracket$

Δ On montre que $f(M) = f(N)$ en posant $\varphi \Big| \begin{matrix} [0, 1] & \rightarrow & U \\ t & \rightarrow & (1-t)M + tN \end{matrix}$

Théorème

Deuxième règle de la chaîne

Soit $f \Big| \begin{matrix} U \subset \mathbb{R}^2 & \rightarrow & \mathbb{R} \\ (x, y) & \rightarrow & f(x, y) \end{matrix}$ et $\varphi \Big| \begin{matrix} V \subset \mathbb{R}^2 & \rightarrow & \mathbb{R}^2 \\ (u, v) & \rightarrow & (x(u, v), y(u, v)) \end{matrix}$ de classes \mathcal{C}^1 tel $\varphi(V) \subset U$

On définit $g = f \circ \varphi : g(u, v) = f(x(u, v), y(u, v))$

$$g \text{ est } \mathcal{C}^1 \text{ et } \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial g}{\partial u} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial u} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial u} \\ \frac{\partial g}{\partial v} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial v} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial v} \end{array} \right.$$

Δ On applique la première règle de la chaîne à $h_1(t) = g(u + t, v)$ et on considère $h'_1(0)$

Théorème

Par la 2^e règle de la chaîne, $J_g(u, v) = J_f(x, y) \times J_\varphi(u, v)$

En posant $\begin{cases} a = (u, v) \\ b = \varphi(u, v) = (x, y) \end{cases}$ on a $dg(a) = df(b) \circ d\varphi(a)$

Cas particulier des coordonnées polaires

$\varphi \begin{cases} \mathbb{R}^2 & \rightarrow \mathbb{R}^2 \\ (r, \theta) & \rightarrow (r \cos(\theta), r \sin(\theta)) \end{cases}$ est \mathcal{C}^1 , en posant $g = f \circ \varphi : g(r, \theta) = f(r \cos(\theta), r \sin(\theta))$

En appliquant la deuxième règle de la chaîne $\begin{cases} r \frac{\partial g}{\partial r} = \frac{\partial f}{\partial x} r \cos(\theta) + \frac{\partial f}{\partial y} r \sin(\theta) = x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial \theta} = -\frac{\partial f}{\partial x} r \sin(\theta) + \frac{\partial f}{\partial y} r \cos(\theta) = -y \frac{\partial f}{\partial x} + x \frac{\partial f}{\partial y} \end{cases}$

4 Dérivées d'ordre supérieur

Définition

DEF: Si $\frac{\partial f}{\partial x_j}$ admet des dérivées partielles, on note $\frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) = \begin{cases} \frac{\partial^2 f}{\partial x_k \partial x_j} & \text{si } k \neq j \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_j^2} & \text{si } k = j \end{cases}$

Théorème

Théorème de Schwarz

Si f est \mathcal{C}^2 $\frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_k} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_k \partial x_j}, \forall (j, k) \in \llbracket 1, p \rrbracket^2$

Généralisation si f est \mathcal{C}^p

Propriétés

Opérations conservant la classe

$$\lambda f + \mu g \quad f \times g \quad B(f, g) \quad g \circ f \quad \frac{1}{f}$$

Exemple

Calcul du Laplacien en coordonnées polaires

Soit $\varphi \begin{cases} V \subset \mathbb{R}^2 & \rightarrow \mathbb{R}^2 \\ (r, \theta) & \rightarrow (r \cos(\theta), r \sin(\theta)) \end{cases}$ telle $\varphi(V) \subset U$ et $g = f \circ \varphi \begin{cases} V \subset \mathbb{R}^2 & \rightarrow \mathbb{R} \\ (r, \theta) & \rightarrow f(r \cos(\theta), r \sin(\theta)) \end{cases}$

On veut Δf en fonction des dérivées partielles de g

On calcule $\frac{\partial^2 g}{\partial r^2}$ et $\frac{\partial^2 g}{\partial \theta^2}$ d'où $\Delta f = \frac{\partial^2 g}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 g}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial g}{\partial r}$

5 Gradient

Définition

DEF: $\overrightarrow{\text{grad}} f(a) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}(a), \dots, \frac{\partial f}{\partial x_p}(a) \right)$

$$- df(a) \cdot \vec{h} = \sum_{j=1}^p h_j \frac{\partial f}{\partial x_j}(a) = (\overrightarrow{\text{grad}} f(a) | \vec{h})$$

Le $DL_1(a)$ de f s'écrit $f(a + \vec{h}) = f(a) + (\overrightarrow{\text{grad}} f(a) | \vec{h}) + o(\|\vec{h}\|)$

Opération sur le gradient

- $\overrightarrow{\text{grad}} (\lambda f + g)(a) = \lambda \overrightarrow{\text{grad}} f(a) + \overrightarrow{\text{grad}} g(a)$
- $\overrightarrow{\text{grad}} (fg)(a) = \overrightarrow{\text{grad}} f(a) \times g(a) + f(a) \times \overrightarrow{\text{grad}} g(a)$
- $\overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{f}(a) = -\frac{\overrightarrow{\text{grad}} f(a)}{f(a)^2}$

Calcul du gradient en polaire

$f \mid \begin{array}{l} U \subset \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R} \\ (x, y) \rightarrow f(x, y) \end{array}$ on pose $f(r, \theta) = f(r \cos \theta, r \sin \theta)$

Alors $\overrightarrow{\text{grad}} f = \frac{\partial g}{\partial r} \vec{u} + \frac{1}{r} \vec{v}$ où $\begin{cases} (O, \vec{u}, \vec{v}) \text{ est le repère polaire} \\ (O, \vec{i}, \vec{j}) \text{ est le repère cartésien} \end{cases} \quad \begin{cases} \vec{u} = \cos \theta \vec{i} + \sin \theta \vec{j} \\ \vec{v} = -\sin \theta \vec{i} + \cos \theta \vec{j} \end{cases}$

6 Extremas d'une fonction à plusieurs à variables

Maximum global $\forall x \in U, f(x) \leq f(a)$

Maximum local $\exists r > 0, \forall x \in U \cap \mathbf{B}_o(a, r), f(x) \leq f(a)$

DEF: Si f est \mathcal{C}^1 , on appelle point critique de f un point $a \in U$ où $\overrightarrow{\text{grad}} f(a) = 0_E$

– Soit $a \in U$, un **ouvert**

f admet un extremum local en $a \Rightarrow a$ point critique

$\exists r > 0, \forall x \in \mathbf{B}_o(a, r), f(x) \leq f(a)_{\text{maximum}}$

Δ Par hypothèse $\varphi_j \mid \begin{array}{l}]-r, r[\rightarrow \mathbb{R} \\ t \rightarrow f(a_1, \dots, a_j + t, \dots, a_p) \end{array}$ a un max en 0 $\Rightarrow \varphi'_j(a) = 0$

1. La réciproque est fautive
2. Si a appartient à la frontière de \mathcal{D} , f admet un extremum local sur \mathcal{D} en $a \nRightarrow a$ point critique

Rechercher les extremas d'une fonction

- Recherche des points critiques
- Nature de chacun des points critiques

Signe de $f(a+k, b+j) - f(a, b)$ pour $(k, j) \rightarrow (0, 0)$: $\begin{cases} \leq 0 \Rightarrow \text{max} \\ \geq 0 \Rightarrow \text{min} \end{cases}$

- Examiner ce qui se passe à la frontière

Si f continue et $f(x) \xrightarrow{\|x\| \rightarrow +\infty} +\infty_{-}\infty$ alors f admet un minimum_{maximum} global

- $\forall A \in \mathbb{R}, \exists r > 0, \forall x \in E, \|x\| > r \Rightarrow f(x) \geq A$
- On choisit $A = f(0_E)$ et on considère $\mathbf{B}_f(0, r)$ fermé borné \Rightarrow Compact
- f continue sur un compact \Rightarrow Bornée et atteint ses bornes
- En particulier $\exists a \in \mathbf{B}_f(0, r), f(a) = \min_{\mathbf{B}_f(0, r)} f$ et $\forall x \in E \setminus \mathbf{B}_f(0, r), f(x) \geq f(0_E) \geq f(a) \Rightarrow f(a) = \min_E f$

On appelle **point selle** un point étant un maximum pour une variable et un minimum pour l'autre

$DL_2 f(a)$

- $f(a+h) = f(a) + h_1 \frac{\partial f}{\partial x}(a) + h_2 \frac{\partial f}{\partial y}(a) + \frac{1}{2} \left(h_1^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + 2h_1 h_2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + h_2^2 \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}(a) \right) + o(\|h\|^2)$
- Si a est un point critique $f(a+h) - f(a)$ est du signe de $H^T B H$; $H = \begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \end{pmatrix}$, $B = \begin{pmatrix} r & s \\ s & t \end{pmatrix} \in \mathcal{S}_2(\mathbb{R})$

On la diagonalise en *BON* : $B = P D P^T$ $D = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}$ $\begin{cases} (\lambda_1, \lambda_2) \geq 0 \Rightarrow \text{Minimum local en } a \\ (\lambda_1, \lambda_2) \leq 0 \Rightarrow \text{Maximum local en } a \\ \text{Signes différents} \Rightarrow \text{Point selle en } a \end{cases}$

“ On utilise avantageusement $\begin{cases} \det B \geq 0 \text{ et } \text{tr} B \geq 0 \Rightarrow (\lambda_1, \lambda_2) \geq 0 \\ \det B \geq 0 \text{ et } \text{tr} B \leq 0 \Rightarrow (\lambda_1, \lambda_2) \leq 0 \\ \det B \leq 0 \Rightarrow \lambda_1 \text{ et } \lambda_2 \text{ de signes différents} \end{cases}$

Soit $f \in \mathcal{C}^1$, $\begin{cases} u \in \mathcal{C}^1, u(I) \subset J \\ v \in \mathcal{C}^1, v(I) \subset J \end{cases}$

$G(x) = \int_{u(x)}^{v(x)} f(x, t) dt$ est \mathcal{C}^1 sur I et $G'(x) = v'(x)f(x, v(x)) - u'(x)f(x, u(x)) + \int_{u(x)}^{v(x)} \frac{\partial f}{\partial x}(x, t) dt$

▲ On pose $F \Big|_{I \times J \times J} \rightarrow \mathbb{R}$
 $\begin{matrix} x, y, z \\ \rightarrow \int_y^z f(x, t) dt \end{matrix}$ et montre que F est \mathcal{C}^1 soit $\frac{\partial F}{\partial x}, \frac{\partial F}{\partial y}, \frac{\partial F}{\partial z}$ sont continues puis règle de la chaîne

✚ $\int_a^x \sin(x-t)f(t)dt$ est une solution particulière de $y'' + y' = f(x)$

1 Courbes définies par $f(x, y) = 0, f \in \mathcal{C}^1$

Définition

DEF: $\mathcal{C} = \{(x, y) \in U, f(x, y) = 0\}$
 DEF: M_0 est régulier si $\text{grad } f(M_0) \neq (0, 0)$

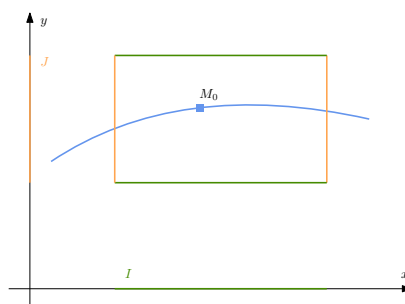
Théorèmes des fonctions implicites

Soit $\mathcal{C} : f(x, y) = 0, f \in \mathcal{C}^1$

Soit $M_0 \in \mathcal{C}, \frac{\partial f}{\partial y}(M_0) \neq 0$

Théorème

$\left\{ \begin{array}{l} \exists I, x_0 \in I \\ \exists J, y_0 \in J \\ \exists \varphi I \rightarrow J \in \mathcal{C}^1, \mathcal{C} \text{ soit paramétrée par } \varphi \end{array} \right.$



Propriétés

— $\overrightarrow{\text{grad}} f(M_0)$ est orthogonal à la tangente en \mathcal{C} à M_0

$\Delta \left\{ \begin{array}{l} - \frac{\partial f}{\partial x}(M_0) \neq 0 : \text{Théorème des fonctions implicites : } f(x, \varphi(x)) = 0 \text{ puis règle de la chaîne d'où } (\overrightarrow{\text{grad}} f(M_0)|(1, \varphi'(x_0))) \\ - \frac{\partial f}{\partial x}(M_0) = 0 : \text{On inverse les coordonnées de paramétrage} \end{array} \right.$

Équations de courbes particulières

— **Tangente**

— $M \in T \Leftrightarrow (\overrightarrow{MM_0} | \overrightarrow{\text{grad}} f(M_0)) = 0$
 — $T : (x - x_0) \frac{\partial f}{\partial x}(M_0) + (y - y_0) \frac{\partial f}{\partial y}(M_0) = 0$

— **Normale**

— $M \in N \Leftrightarrow \overrightarrow{MM_0} \text{ colinéaire à } \overrightarrow{\text{grad}} f(M_0) \Leftrightarrow \begin{vmatrix} x - x_0 & \frac{\partial f}{\partial x}(M_0) \\ y - y_0 & \frac{\partial f}{\partial y}(M_0) \end{vmatrix} = 0$
 — $N : (x - x_0) \frac{\partial f}{\partial y}(M_0) - (y - y_0) \frac{\partial f}{\partial x}(M_0) = 0$

Propriétés

Courbes de niveau

Définition

DEF: $f(x, y) = \lambda$
 — Le gradient est orthogonal aux lignes de niveau et est orienté dans le sens des valeurs croissantes

2 Surfaces définies par $f(x, y, z) = 0, f \in \mathcal{C}^1$

DEF: M_0 est régulier si $\overrightarrow{\text{grad}} f(M_0) \neq (0, 0)$

- $\mathcal{C} : f(x, y, z) = 0$ est une courbe tracée sur \mathcal{S} si

$$\exists \varphi \left| \begin{array}{ll} I & \rightarrow \mathbb{R}^3 \\ t & \rightarrow (x(t), y(t), z(t)) \end{array} \right. , f(x(t), y(t), z(t)) = 0$$

Plan tangent

DEF: C'est le plan passant par M_0 , orthogonal à $\overrightarrow{\text{grad}}$

- Si \mathcal{C} est une courbe tracée sur \mathcal{S} , alors la tangente à \mathcal{C} en $M_0 \in \mathcal{C}$ appartient au plan tangent

🔗 On dérive $f(x(t), y(t), z(t)) = 0$ avec la règle de la chaîne d'où $(x'(t_0), y'(t_0), z'(t_0))$ Vecteur tangent à \mathcal{C} en $M_0 \perp \overrightarrow{\text{grad}} f(M_0)$

III Physique

PHYSIQUE 1

ANALYSE DIMENSIONNELLE

1 Unités

$$X = xU_X$$

- X est une grandeur physique
- x est la valeur numérique
- U_X est l'unité utilisée

DEF: On appelle **dimension** de la grandeur X la fonction qui indique comment la valeur numérique est affectée par un changement d'échelle de l'unité

On la note $[X] = [X]_{U_X \rightarrow U'_X} = \frac{x'}{x}$

- Le système international d'unité correspond au choix d'un certain nombre d'unités de base

Seconde	Fréquence de transition entre deux niveaux d'énergie hyperfins de ^{133}Cs
Mètre	Défini à partir de c
Kilogramme	Défini à partir de h
Ampère	Défini à partir de e
Kelvin	Défini à partir de k_B
Mole	Définie à partir de \mathcal{N}_A
Candela	Définie à partir de l'efficacité lumineuse à une certaine fréquence

2 Analyse dimensionnelle

- Exprimer une dimension en fonction d'autres plus observables est l'utilisation **d'équation aux dimensions**

- On utilise communément

Distance	Temps	Masse	Température
L	T	M	K

Théorème

Principe fondamental

Tout résultat non homogène est faux

Propriétés

Règles d'homogénéité

- On ne peut additionner que des termes homogènes
- L'argument d'une fonction mathématique transcendante $_{Trigo, \exp, \ln}$ est adimensionné
- On ne remplace pas le symbole d'une grandeur par sa valeur
 \triangle Même si elle est égale à 1
- Un vecteur ne peut être ajouté à un scalaire

Méthode

Retrouver la dimension d'une grandeur

- On réalise une analyse dimensionnelle à partir de lois physiques élémentaires
- Il est souvent intéressant d'utiliser des lois énergétiques

Trouver une loi physique

- On recense les paramètres du problème *Ce qu'on veut trouver et les dépendances*
- On donne leurs dimensions
- On forme $\frac{Voulue}{f(param)} = C_{Addimensionnée}$
 f met en puissance les paramètres

Théorème π

Une loi avec n grandeurs physiques et k dimensions indépendantes peut être exprimée de $n - k$ manières différentes en fonction des grandeurs du problème



Si trop de constantes adimensionnées, il faut poser des dépendances

1 Description des systèmes

1.1 Généralités

Notion de système

Un **système thermodynamique** est un ensemble de particules délimité par une frontière, le séparant du **milieu extérieur**, le tout formant **l'univers**

- Un système **fermé** est délimité par une frontière imperméable aux échanges de matière
⇒ Masse constante
- Une frontière **adiabatique** est imperméable aux transferts thermiques
Une frontière **diathermane** est perméable aux échanges thermiques
- Une frontière indéformable empêche les échanges de volume avec le milieu

Définition

Notion d'équilibre thermodynamique

- Un système est dit à **l'équilibre** si il atteint un régime stationnaire où toutes les grandeurs sont invariables dans le temps et uniformes à l'échelle du système
- On parle d'équilibre local si les grandeurs sont uniformes à l'échelle d'une région seulement

Définition

1.2 Différentes échelles

Échelle microscopique

- Diamètre des particules
- Distance entre elles

$$\bar{d} \approx \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}}$$

- Libre parcours moyen

$$\bar{l} \approx \frac{1}{na^2}$$

- \bar{d} est la distance moyenne
- N est le nombre de molécules

▲ Dans un cercle de distance \bar{d} il y a une molécule

- \bar{l} est le libre parcours moyen
- n est la quantité de matière

▲ Dans un cylindre de longueur \bar{l} il y a une molécule

Échelle macroscopique

- Elle caractérise la taille du système

Échelle mésoscopique

- Elle est définie telle $l_{micro} \ll l_{meso} \ll l_{macro}$
- Le volume est composé de suffisamment d'entités pour être étudié mais assez peu pour être lié à un point

1.3 Énergie d'un système

Définition

Différentes énergies

- Énergie interne U est l'énergie à l'échelle des particules
 - Énergie cinétique d'agitation thermique
 - Énergie potentielle d'agitation de paires
- Énergie cinétique macroscopique
- Énergie potentielle d'interaction avec le milieu

Énergies cinétiques macroscopiques et d'agitation thermique

On décompose $\vec{v}_{\mathcal{R}}^{(i)} = \vec{v}_{\mathcal{R}}(M, t) + \vec{v}_i$

On calcule alors la vitesse dans \mathcal{R} de la particule de fluide et on calcule l'énergie cinétique moyenne

$$dE_c = \frac{1}{2} m \vec{v}_{\mathcal{R}}^2(M, t) n(M, t) d\tau + \frac{1}{2} m u^{*2} n(M, t) d\tau$$

$$E_{c,macro} = \iiint_{M \in V} \frac{1}{2} m \vec{v}_{\mathcal{R}}^2(M, t) n(M, t) d\tau$$

- $\vec{v}_{\mathcal{R}}(M, t)$ est la vitesse macroscopique par rapport au référentiel

$$E_{c,micro} = \iiint_{M \in V} \frac{1}{2} m u^{*2} n(M, t) d\tau$$

- u^{*2} est la vitesse quadratique moyenne de la particule
Elle est directement liée à la température

Démo

- L'énergie est une grandeur additive

2 Postulats de la thermodynamique

2.1 Premier postulat

DEF: Un système est **isolé** si tout échange énergétique ou de matière avec le milieu lui est interdit

Premier postulat de la thermodynamique

L'état d'équilibre d'un système isolé macroscopiquement au repos est régi par les **variables primitives**

- Énergie interne U
- Volume
- Nombre de particules

Ces variables sont des variables d'état qui permettent de définir complètement un état d'équilibre

Les variables primitives sont définies en toutes circonstances

Théorème

2.2 Second postulat

Second postulat de la thermodynamique

Il existe pour tout système une fonction appelée **entropie** S vérifiant

- Fonction dérivable, continue, positive et croissante des variables primitives
- Permettant de prédire l'évolution du système car renfermant toutes ses propriétés
- Augmentant si une contrainte appliquée au système est modifiée et atteignant donc une nouvelle valeur maximale

Théorème

Aspects statistiques

$$S(U, V, N) = k_B \ln(\Omega)$$

- k_B est la constante de Boltzmann
- $\Omega(U, V, N)$ est le nombre d'état microscopiques associés à un état macroscopique

L'entropie mesure le désordre en quantifiant le manque d'information

Ex: Nombre de questions pour deviner une carte tirée

2.3 Identité thermodynamique

On a $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} dN$, on pose :

- Température : $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}$
- Pression : $P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}$
- Potentiel chimique : $\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

- Cette équation contient toutes les propriétés du système étudié

2.4 Variables et fonctions d'état

DEF: Variables **extensives** : Relatives à la globalité du système

- Proportionnelles à n et additives
- Définies hors équilibre
- Les variables thermodynamiques extensives peuvent être calculées sans connaître l'état de chaque particule \Rightarrow Ce sont des **fonctions d'état**

DEF: Variables **intensives** : Varient dans l'espace et le temps

- Non additives
- Uniformes et constantes à l'équilibre

2.5 Enthalpie

Transformation de Legendre

On cherche à remplacer la dépendance en V *Difficile à maîtriser* par une dépendance en P , son **conjugué** dans l'identité fondamentale

Pour décrire un état on utilise

- Initialement les coordonnées (U, V) à N fixé
- Ensuite l'ensemble des tangentes à la courbe formée (O_U , pente)

$$\text{Soit } \left(U_0 + P_0 V_0, \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = -P_0 \right)$$

Le système peut être représenté par les couples $(U + PV, P)$

On appelle **enthalpie** la fonction d'état extensive définie comme

$$\mathcal{H} = U + PV$$

- \mathcal{H} est homogène à une énergie

On définit de même

- L'énergie libre $F(T, V, N)$
- L'enthalpie libre $G(T, P, N)$

3 Exemples de systèmes thermodynamiques

3.1 Gaz parfait

- Particules de dimensions négligeables par rapport à celles de l'enceinte
- Particules n'interagissant pas entre elles sauf lors de collisions
- Collisions élastiques sur les parois de l'enceinte

$$dP(v) = A \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2 dv$$

- $dP(v)$ est la probabilité que $v \leq v^{(i)} < v + dv$
- Le facteur de Boltzmann compare E_c est $E_{agitation}$

On doit calculer A pour normaliser la loi $P_{tot} = 1 \Rightarrow A = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}$

$$u^* = \sqrt{\int_0^{+\infty} v^2 dP(v)} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

- u^* est la vitesse quadratique moyenne
- Elle est utilisée car la vitesse est nulle

L'énergie associée au mouvement de translation est donc $\frac{1}{2} m u^{*2} = \frac{3}{2} k_B T$ soit $\frac{1}{2} k_B T$ par degré de liberté

- Gaz Monoatomique : Translation $\Rightarrow U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$
- Gaz Diatomique : Translation + 2DI de rotation *Torsion et étirement négligeables* $\Rightarrow U = \frac{5}{2} N k_B T = \frac{5}{2} n R T$

Capacités thermiques

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

- C_V est la capacité thermique à V constant

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

- C_P est la capacité thermique à P constante

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

- γ est le coefficient isentropique
- Notons $C_P - C_V = nR$

	$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$	$C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$	γ
Gaz monoatomique	$\frac{3}{2} nR$	$\frac{5}{2} nR$	$\frac{5}{3}$
Gaz diatomique	$\frac{5}{2} nR$	$\frac{7}{2} nR$	$\frac{7}{5}$

Entropie du gaz parfait

Chaque particule est localisée par le principe de Heisenberg sur un volume $\tau \simeq \left(\frac{\hbar}{2m\Delta v_x}\right)^3 = \left(\frac{\hbar}{2mu^*}\right)^3$

On a donc $\Omega = \left(6\frac{V}{\tau}\right)^N$ d'où en appliquant la formule de Boltzmann

$$\mathcal{S} = \mathcal{S}_0 + \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

$$\mathcal{S} = \mathcal{S}_0 + \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Démo

Equation d'état des gaz parfaits

$$\mathcal{S}_{(U,V,N)} = \mathcal{S}_0 + \frac{Nk_B}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{U}{U_0}\right) + Nk_B \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

– Obtenu en éliminant la température

Comme $P = T \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V}\right)_{U,N}$ on trouve

$$PV = Nk_B T = nRT$$

– Cette équation est bien d'état

Démo



$$nR = n\mathcal{N}_A = Nk_B$$

3.2 Gaz de Wan der Waals

On tient ici compte des interactions entre toutes les paires de molécules

Elles subissent une attraction sous forme d'énergie potentielle en $\frac{1}{r^6}$

Définition

$$dE_p = \frac{N}{V} 4\pi r^2 E_p^{int}(r)$$

– dE_p est l'énergie d'interaction entre une molécule et celles entre r et $r + dr$

$$E_p^{int} = \int_0^{+\infty} \frac{N}{V} 4\pi r^2 E_p^{int}(r) dr$$

– E_p^{int} est l'énergie d'interaction entre une molécule et toutes les autres

$$E_p^{tot} = \frac{N}{2} E_p^{int} = -\frac{aN^2}{V}$$

– E_p^{tot} est l'énergie potentielle d'interaction entre toutes les paires

$$a(T) = - \int_0^{+\infty} 2\pi r^2 E_p^{int}(r) dr < 0$$

$$U_{VdW}(T, V, N) = U_{Gp}(T, V, N) - a(T) \frac{N^2}{V}$$

– Ceci n'est pas une fonction d'état

Démo

Equation du gaz de Van der Waals

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - V_i) = Nk_B T$$

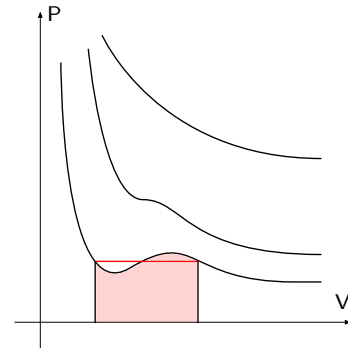
– V_i est le volume d'une molécule

Isothermes des gaz de Van der Waals

Une phase est stable si les coefficients de compressibilité isentropique et isothermes sont positifs

On a $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

⇒ La pente des isothermes d'Andrews ne peut être positive ⇒ Palier



3.3 Phases condensées

- Le coefficient de compressibilité $\chi_{\text{isentropique et thermique}}$ est nul : $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T \text{ ou } S} = 0$
- Le coefficient de dilatation isobare est nul $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0$

$$\Delta U \approx \Delta \mathcal{H} = C \Delta T$$

Comme $\Delta \mathcal{H} = \Delta U + V \Delta P$

Et $V |\Delta P| \ll C |\Delta T|$

$$S = S_0 + C \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$



S'obtient avec l'approximation précédente et l'identité thermodynamique en ne considérant pas le terme μdN

3.4 Solide Cristallin

On considère une maille où les atomes possèdent une énergie cinétique et une énergie de rappel élastique

$$E_m = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} m \dot{y}^2 + \frac{1}{2} m \dot{z}^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 y^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 z^2$$

A l'aide du facteur de Boltzmann on déduit que

$$\begin{cases} \langle \dot{x}^2 \rangle = \langle \dot{y}^2 \rangle = \langle \dot{z}^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \\ \langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{k_B T}{m \omega^2} \end{cases}$$

D'où six termes d'énergie moyenne $\frac{1}{2} k_B T$ soit une énergie totale de $U = 3Nk_B T$

$$C_m = 3R$$

$$- C_m = \frac{C_v}{n} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

– Valable à haute température ⇒ Pas d'effets thermiques

On a la même entropie que pour les phases condensées

1 Principes de la thermodynamique

Premier principe

L'énergie d'un système fermé est une fonction d'état extensive

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_c^{(macro)} + \Delta E_p^{(ext)} = W + Q$$

- W est le travail algébriquement reçu
- Q est le transfert thermique algébriquement reçu
- On a aussi $dU + dE_c^{(macro)} + dE_p^{(ext)} = \delta W + \delta Q$

Théorème

Second principe

Il existe une fonction d'état extensive appelée entropie S telle

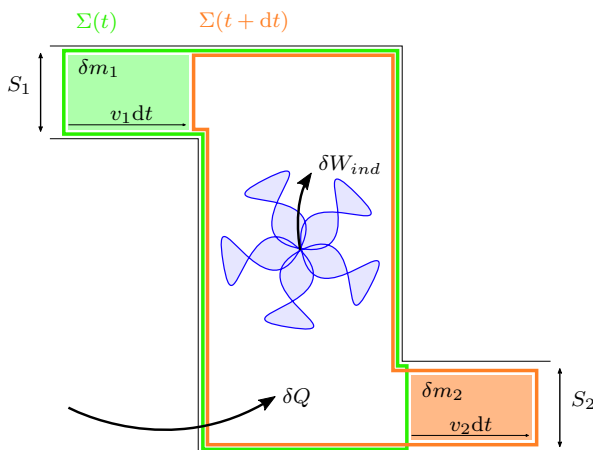
$$\Delta S = S_e + S_c$$

- $S_e = \frac{Q}{T_{frontiere}} = \int \frac{\delta Q}{dT_f}$ est l'entropie échangée
- S_c est l'entropie créée, elle est positive
- $S_c = 0$ définit une transformation réversible
- $dS = \delta S_e + dS_c$

Théorème

2 Systèmes en écoulement

On fait un bilan entre t et $t + dt$



- Bilan de masse
 $m_0(t) + \delta m_1 = m_0(t + dt) + \delta m_2$
 $\Rightarrow \delta m_1 = \delta m_2$ Stationnarité
- Débit

$$\begin{cases} \delta m_1 = \mu_1 S_1 v_1 dt \\ \delta m_2 = \mu_2 S_2 v_2 dt \end{cases} \Rightarrow D_m = \mu_1 S_1 v_1 = \mu_2 S_2 v_2$$
- Bilan énergétique
 $dE_T = \delta W + \delta Q$ où

$$\begin{cases} dE_T = D_m dt \times \Delta(u + e_c + e_p) \\ \delta Q = \mathcal{P}_{th} dt \\ \delta W = \delta W_{ind} + \delta W_P = \mathcal{P}_{ind} dt + P_1 \frac{\delta m}{\mu_1} - P_2 \frac{\delta m}{\mu_2} \end{cases}$$

Démonstration

Premier principe en écoulement stationnaire

$$D_m \Delta(h + e_c + e_p) = \mathcal{P}_{ind} + \mathcal{P}_{th}$$

- $h = u + \frac{P}{\mu}$
- $D_m = \frac{\delta m}{dt}$
- $e_c = \frac{1}{2} v^2$
- $e_p = gz$

Théorème

$$\Delta(h + e_c + e_p) = w_{ind} + q$$

- Simplifié en considérant $e_c = e_p = 0$
- Δh , la variation d'enthalpie massique
- w_{ind} , le travail induit massique
- q , le transfert thermique massique

Deuxième principe en écoulement stationnaire

$$\Delta s = \frac{q}{T_{frontière}} + s_c$$

- $s_c \geq 0$
 $\Delta S = D_m dt \Delta s$

3 Analyse de transformations

Bilan des transformations

Isochore	Adiabatique	Monobare $P_i = P_f = P_{ext}$	Adiabatique réversible $Isentropique$
$W = 0$	$Q = 0$	$\Delta \mathcal{H} = 0$	$\Delta S = 0$
			$PV^\gamma = cste$

Analyse d'une transformation

- Définition adéquate du **système**
- Description des **fonctions d'état** du système à l'état initial et l'état final
- **Schéma bilan** de l'état de l'évolution des variables d'état
- On exprime l'**équation d'état** *Approximation*
- On donne l'**expression caractéristique** liée à la transformation
- **Premier principe** et expression de ΔU et W permet d'obtenir Q



Prendre toujours le système le plus grand

4 Cas du gaz parfait

5 Bilans dans le cas d'un gaz parfait

5.1 Lois de Joule

1. Le gaz a une énergie interne ne dépendant que de $T \Rightarrow dU = C_v(T)dT$
 2. Le gaz a une enthalpie ne dépendant que de $T \Rightarrow d\mathcal{H} = C_p(T)dT$
- Un gaz parfait obéit aux deux lois de Joule

5.2 Transformation adiabatique réversible

Cette transformation est la plus courante car il suffit de procéder rapidement : Adiabatique $\Rightarrow Q = 0$

Bilan entre t et $t + dt$: $dU = \delta W + \delta Q = \delta W_{\text{Adiabatique}}$

Or $dU = C_v dT = \frac{nR}{\gamma - 1} dT$ et $\delta W = -P_{\text{ext}} dV = -P dV_{\text{Réversible}}$

On a donc $\frac{nR}{\gamma - 1} dT = -\frac{nRT}{V} dV$ d'où $\int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \int_{V_0}^V \frac{dV}{V}$

Ainsi $\ln \left(\frac{TV^{\gamma-1}}{T_0 V_0^{\gamma-1}} \right) = 0$ et $TV^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1}$

$$PV^\gamma = \text{cste}$$

— Conditions :

- Gaz parfait
- Adiabatique
- Réversible
- $\frac{PV}{T} = \text{cste} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{cste}$ et $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cste}$

6 Outils techniques



Pour une source de température variable, faire un bilan énergétique pour la source



Dans le cas d'une pression très lente d'un opérateur il faudra appliquer le PFD au piston en prenant en compte toutes les forces de pression

Théorème des moments

$$x = \frac{a - a_1}{a_2 - a_1}$$

— x est le titre massique en 2

$$\blacktriangle a = xa_2 + (1 - x)a_1$$

— Utile pour lectures graphiques quand a est en abscisse



Dans le cas d'un changement d'état il faudra utiliser l'extensivité des fonctions d'état pour séparer les étapes de changement d'état des autres étapes

$$\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T_0) = \Delta u_{1 \rightarrow 2}(T_0) + P^*(T_0) \Delta v_{1 \rightarrow 2}(T_0)$$

— Dans le cas du gaz parfait $v_l \ll v_g$ d'où

$$\Delta h_{vap}(T_0) = \Delta u_{vap}(T_0) + \frac{RT_0}{M}$$

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2}(T_0) = \frac{\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T_0)}{T_0}$$



On considère une transformation monobare réversible
Le résultat est valable, car S est une fonction d'état

Développement de petites quantités

$$x_f = x_i + \delta x$$

— DL des $\frac{\delta x}{x_i} \rightarrow 0$ à l'ordre le plus petit possible pour conserver les δ

Différentielle logarithmique

$$X(x) = A(x)B(x) \Rightarrow \ln(X(x)) = \ln(A(x)) + \ln(B(x))$$

$$\text{On différencie } \frac{dA(x)}{A(x)dx} + \frac{dB(x)}{B(x)dx} = \frac{dX}{X} = 0$$

$$\text{D'où } \frac{dA(x)}{A(x)} = -\frac{dB(x)}{B(x)}$$



c_p Capacité massique de l'eau	$4.18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
----------------------------------	------------------------------------------------------------

l_{vap} Enthalpie de vaporisation	$3300 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
-------------------------------------	----------------------------------------

l_{fus} Enthalpie de fusion	$300 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
-------------------------------	---------------------------------------



Pour une source de température variable, on fait un bilan énergétique pour la source

1 Modèle scalaire de l'onde lumineuse

Définition

- Onde électromagnétique
- Les charges électriques créent un champ magnétique et un champ électrique couplés
- Bande passante de l'oeil : $[390, 770]\text{nm}$

Indice optique

$$n(M) = \frac{c}{v(M)}$$

- c est la célérité dans le vide
- D'où $\lambda = \frac{\lambda_0}{n}$

- Lorsque l'indice est uniforme, le milieu est **homogène**
- L'indice optique dépend de la longueur d'onde *dispersion*

Définition

Milieu	Air	Eau	Verre
n	1.0003	1.25	1.5

⚠ La fréquence est inchangée aux changements de milieu

Vecteur d'onde

$$\vec{k}_0 = \frac{\omega}{c} \vec{u} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \vec{u}$$

- Dans le vide
- Dans n $\vec{k} = n \vec{k}_0$

Définition

Vibration lumineuse

DEF: Une composante quelconque du champ électrique orthogonale à la direction de propagation sera appelée **vibration lumineuse** $s(M, t)$

- Une vibration lumineuse peut se décomposer en ondes harmoniques : $s(M, t) = s_0(M) \cos(\omega t - \varphi_M)$
 φ_M est appelé **retard de phase**

Définition

Éclairement

$$d\mathcal{P} = K s(M, t)^2 dS$$



Approximation des angles faibles d'une expression établie en électromagnétisme

$$\mathcal{E} = \left\langle \frac{\mathcal{P}}{S} \right\rangle$$

- \mathcal{P} est la puissance de la source
- S la surface sur laquelle l'éclairement est mesuré

$$\mathcal{E} = K \langle s(M, t)^2 \rangle$$

- L'**éclairement** de l'onde est la puissance moyenne surfacique reçue par une surface orthogonale à \vec{k}
- On définit aussi $I = 2 \langle s(M, t)^2 \rangle$, l'intensité vibratoire

Définition

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} K s_0^2$$

- Pour une onde harmonique
- Comme $\langle s(M, t)^2 \rangle = \frac{1}{2} s_0^2$

💡 $\mathcal{E} = \frac{1}{2} K \underline{s} \times \underline{s}^*$

2 Chemin optique

$$[AB] = c \times t_{AB}$$

- Le chemin optique représente la distance parcourue dans le vide pendant la durée effective de son parcours
- On note aussi L_{AB} ou (AB)
- $[AB] = n \times AB$ pour la lumière

$$[AB] = \int_A^B dS$$

- Pour un milieu inhomogène où l'indice varie continûment

Retard lié à la propagation

Pour $\begin{cases} s(A, t) = S_0 \cos(\omega t - \varphi_A) \\ s(B, t) = S_0 \cos(\omega t - \varphi_B) \end{cases}$ On a $s(B, t) = s(A, t - t_{AB}) = S_0 \cos\left(\omega t - \frac{\omega}{c}[AB] - \varphi(B) - \varphi_A\right)$

Il faudra ajouter π au retard de phase dans les cas suivants

- Réflexion sur une surface parfaitement réfléchissante
- Réflexion sur une surface plus réfringente
- Passage par un point de convergence

Surfaces d'onde

- Lorsque λ est petite devant les dimensions caractéristiques, la propagation est rectiligne
- Un **rayon lumineux** est une courbe tangente en tout point à $\vec{k}(M)$
Il représente la trajectoire géométrique des photons
- Une **surface d'onde** est une surface de fonction de phase uniforme
C'est une surface relative à O composée de tous les M de même $[OM]$

Théorème de Malus

Les surfaces d'ondes relatives à un point source sont orthogonales aux rayons lumineux qui en sont issus
Valable si l'onde n'a pas subi de déviation et que la surface est continue

Condition de stigmatisme

Pour un couple de points conjugués (S, S') , $[SS']$ ne dépend pas du rayon considéré

3 Quelques ondes

Ondes sphériques

DEF: Onde émise par une source ponctuelle dans toutes les directions de l'espace

$$- \mathcal{E}(M) = K s_0^2 \left\langle \cos^2 \left(\omega t - n r \frac{\omega}{c} \right) \right\rangle = \frac{1}{2} K s_0^2$$

Le milieu est non-absorbant \Rightarrow **Conservation de \mathcal{P}** $\Rightarrow \mathcal{P} = \mathcal{E}(M) 4\pi r^2 \Rightarrow s_0$ décroît en $\frac{1}{r}$

- Approximation paraxiale : On considère que les faisceaux restent au voisinage de l'axe optique

$$s(M) = \frac{A}{SM} \cos \left(\omega t - n \frac{\omega}{c} SM \right) \text{ or } SM^2 = x^2 + y^2 + z^2 = z^2 \left(1 + \frac{x^2 + y^2}{z^2} \right)$$

Δ Or $z \gg x$ et $y \Rightarrow$ DL $\Rightarrow SM \simeq z + \frac{x^2 + y^2}{2z}$

$$\varphi(M) = \varphi_0 + \frac{2\pi n}{\lambda_0} z + \frac{\pi n}{\lambda_0} \frac{x^2 + y^2}{R}$$

- $\frac{2\pi n}{\lambda_0} z$ est le retard de phase lié à la propagation selon z
- $\frac{\pi n}{\lambda_0} \frac{x^2 + y^2}{R}$ est le terme de courbure correspondant au retard dans le plan orthogonal à Oz

Propriétés

Ondes planes

DEF: Onde sphérique à l'infini \Rightarrow On confond les portions de sphères à leurs tangentes

$$- s(M, t) = s_0 \cos \left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0} n z \right) = s_0 \cos \left(\omega t - n \vec{k}_0 \cdot \vec{OM} \right)$$

- L'onde électromagnétique est localement assimilable à une onde plane
 \Rightarrow Approximation de l'optique géométrique

Propriétés

Faisceau gaussien

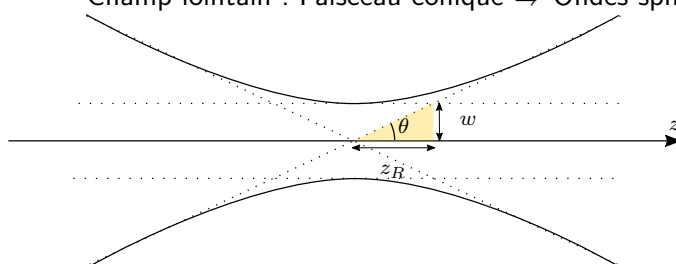
DEF: Le faisceau gaussien est un modèle palliant aux deux modèles précédents *Singularité et extension illimitée*

\clubsuit LASER

- Le faisceau gaussien est entièrement défini par λ et le rayon w ou la longueur z_R de Rayleigh

On distingue deux modèles

- Champ proche : Faisceau cylindrique \Rightarrow Ondes planes
- Champ lointain : Faisceau conique \Rightarrow Ondes sphériques



Plus on s'éloigne plus la tâche s'étale

- Géométrie : $\theta = \frac{w}{z_R}$
- Diffraction : $\theta = \frac{\lambda}{\pi w}$

Propriétés

4 Lentilles minces et optique géométrique

Conditions de Gauss

- Rayons lumineux peu inclinés par rapport à l'axe optique
- Les points d'intersections avec les dioptries sont proches de l'axe optique

Les rayons des conditions de Gauss sont dits **paraxiaux**

Définition

Lois de Snell-Descartes

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

Se démontre avec l'égalité des chemins optiques à la frontière du dioptré \Rightarrow Calcul de différence de marche

Relation de Newton aux foyers

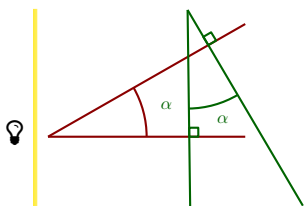
$$\overline{FO} \times \overline{F'O'} = f f' = -f'^2$$

Trigonométrie Thalès

Relation de Conjugaison de Descartes

$$\frac{1}{\overline{OA'}} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{f'} \Leftrightarrow \frac{f'}{\overline{OA'}} + \frac{f}{\overline{OA}} = 1$$

On pose l'égalité des chemins $[AOO'A']$ et $[AP_1P_2A']$ où P sont des points de part et d'autre de la lentille au-dessus de l'axe

**Méthode du stylo**

- On définit un sens \oplus
- On prend le stylo pour passer d'un coté à l'autre et reformer l'angle de deux manières différentes en comptant algébriquement les angles parcourus



- $n_2 > n_1 \Rightarrow i_2 > i_1$
- $n_2 < n_1 \Rightarrow i_2 < i_1$



La réflexion totale ne se produit que sur un milieu moins réfringent

FONCTION DE TRANSPARENCE

$$\underline{t}(P) = \frac{s_{avec}(P_+)}{s_{sans}(P_+)}$$

– \underline{s} est aussi appelé transmittance

Focalisation d'un faisceau gaussien

- Une lentille de courte distance focale $f' \ll z_R$ permet de focaliser un faisceau gaussien au voisinage du foyer image sur une tache dont le rayon est voisin de λ
- L'utilisation d'un système afocal permet de réduire la divergence d'un faisceau gaussien \Rightarrow Le faisceau émergent est collimaté

Définition

Il y a interférence à chaque fois que $\mathcal{E}_{1+2+3} \neq \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3$

⚠ On a bien toujours $\underline{s}_{1+2+3} = \underline{s}_1 + \underline{s}_2 + \underline{s}_3$ mais pas pour $\mathcal{E}_{Quadratique}$

Démo

$$\begin{cases} \vec{E}_1 = \vec{E}_{01} \cos(\omega_1 t - \varphi_1(M)) \\ \vec{E}_2 = \vec{E}_{02} \cos(\omega_2 t - \varphi_2(M)) \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} \varphi_1(M) = \varphi_{01} + \frac{\omega_1}{c}[S_1 M] \\ \varphi_2(M) = \varphi_{02} + \frac{\omega_2}{c}[S_2 M] \end{cases} \quad \text{D'où}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(M) &= K \langle \|\vec{E}_1 + \vec{E}_2\|^2 \rangle \\ &= K \left(\langle \vec{E}_{01}^2 \cos^2(\omega_1 t - \varphi_1) \rangle + \langle \vec{E}_{02}^2 \cos^2(\omega_2 t - \varphi_2) \rangle + 2 \langle \vec{E}_{01} \vec{E}_{02} \cos(\omega_1 t - \varphi_1) \cos(\omega_2 t - \varphi_2) \rangle \right) \\ &= \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_I \end{aligned}$$

\mathcal{E}_I est appelé **terme d'interférences**, par linéarisation

$$\mathcal{E}_I = K \langle \vec{E}_{01} \cdot \vec{E}_{02} \cos((\omega_1 + \omega_2)t - (\varphi_1 + \varphi_2)) \rangle + K \langle \vec{E}_{01} \cdot \vec{E}_{02} \cos((\omega_2 - \omega_1)t - (\varphi_2 - \varphi_1)) \rangle$$

Définition

- Si $\mathcal{E}_I \neq 0$ est non nul, les ondes sont **cohérentes**
- Si $\mathcal{E}_I = 0$ elles sont **incohérentes** $\mathcal{E}(M) = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$

Théorème

Conditions de cohérence

Pour observer des interférences $\mathcal{E}_I \neq 0$

- $\omega_1 = \omega_2$ Car le signal est sinon moyenné à 0 même avec d'excellents détecteurs
- $\vec{E}_{01} \cdot \vec{E}_{02} \neq 0$ Les ondes ont une polarisation non-orthogonale

Remarque

- Pour deux sources distinctes $\varphi_{02} - \varphi_{01}$ et $\vec{E}_{01} \cdot \vec{E}_{02}$ prennent un grand nombre de valeurs aléatoires \Rightarrow Valeur moyenne nulle \Rightarrow On ne peut utiliser deux sources distinctes
- Pour deux sources mutuellement cohérentes $_{Clones}$: Il faut $\delta(M) < l_c = c\tau$ pour que les trains d'ondes arrivent à se superposer

Formule de Fresnel

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + 2\sqrt{\mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2} \cos(\Delta\varphi)$$

- \mathcal{E} sont définis en M
- $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0} ([S_2 M] - [S_1 M])$ est le retard de phase

Théorème

Démonstration complexe On suppose les conditions remplies $\omega = \omega_1 = \omega_2$

$$\begin{cases} \underline{s}_1 = s_{01} e^{i(\omega t - \varphi_1)} \\ \underline{s}_2 = s_{02} e^{i(\omega t - \varphi_2)} \end{cases} \quad \text{d'où } \underline{s} = \underline{s}_1 + \underline{s}_2 \quad \text{et } \mathcal{E} = \frac{K}{2} (\underline{s}_1 + \underline{s}_2)(\underline{s}_1^* + \underline{s}_2^*) \quad \text{puis en développant } \mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + K s_{01} s_{02} \cos(\Delta\varphi)$$

En utilisant la formule $\mathcal{E}_i = \frac{K}{2} |\underline{s}_i|^2$ d'où le résultat

- Interférence constructive : $\mathcal{E} > \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 \Leftrightarrow \cos(\Delta\varphi) > 0$
- Interférence destructive : $\mathcal{E} < \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 \Leftrightarrow \cos(\Delta\varphi) < 0$

$$\Delta\varphi(M) = \frac{2\pi}{\lambda_0} \delta(M)$$

- $\Delta\varphi$ est le déphasage
- $\delta(M)$ est la différence de marche

$$\delta(M) = [S_2M] - [S_1M]$$

- $\delta(M)$ est la différence de marche
- Δ Signe ! Elle exprime un retard
- $\delta(M) = c(t_{S_2M} - t_{S_1M})$

$$p = \frac{\delta(M)}{\lambda_0}$$

- p est l'ordre d'interférences

$$\mathcal{E}(M) = 2\mathcal{E}_0(1 + \cos(\Delta\varphi(M)))$$

- Dans le cas d'un même éclairement issus des deux rayons



Retard de 1 par rapport à 2 $\Leftrightarrow [2] - [1] \Rightarrow s_1 = s_2 e^{-i\delta_{2/1}}$

Figures d'interférences

On distingue les franges brillantes et sombres où l'éclairement est respectivement maximal et minimal

Interférences	$\Delta\varphi$	p
Constructives totales	$2k\pi$	k
Destructives totales	$2(k+1)\pi$	$k + \frac{1}{2}$

$$C = \frac{\mathcal{E}_{max} - \mathcal{E}_{min}}{\mathcal{E}_{max} + \mathcal{E}_{min}}$$

- C est le contraste ou la visibilité de la figure d'interférence
- C est maximal si $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2 \Rightarrow \mathcal{E} = 2\mathcal{E}_0(1 + \cos(\Delta\varphi))$



Pour des ondes planes on se rappellera que $\underline{s}(M) = \underline{s}_0 e^{i(\omega t - n \vec{k}_0 \cdot \vec{OM})}$

Interfrange

DEF: L'interfrange est la période spatiale

$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{max} \left(1 + C \cos \left(2\pi \frac{x}{i} + \varphi_0 \right) \right)$ et on peut identifier les différents paramètres dans l'expression

✚ Pour des ondes planes $i = \frac{\lambda_0}{2 \sin(\alpha)}$



Plage de vision $[20\text{cm} : \infty]$

λ_{Soleil} 550nm

$l_{\text{C Soleil}}$ $3\mu\text{m}$

1 Dispositif interférentiel à division du front d'onde

Division du front d'onde

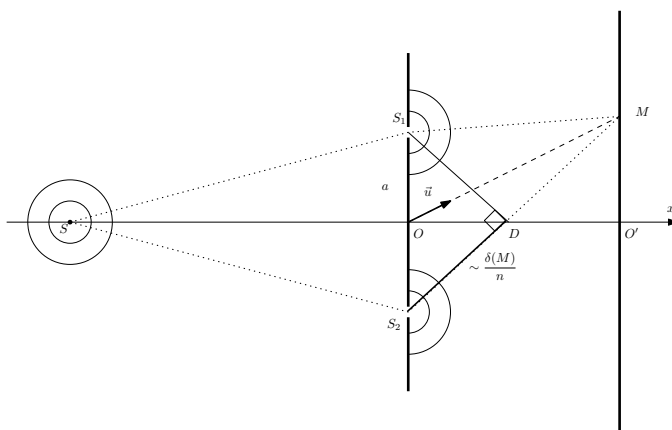
DEF: Un dispositif interférentiel est configuré en division du front d'onde si deux rayons interférant en un point donné sont différents mais issus de la même source

⚠ Le fonctionnement par division du front d'onde dépend du point d'observation

- Les interférences produites sont non localisées et sont observables en tout point

2 Dispositif des fentes d'Young

2.1 Présentation



- $\delta(M) = [S_2M] - [S_1M] = n(S_2M - S_1M)$
- $(S_2M - S_1M)(S_2M + S_1M) = S_2M^2 - S_1M^2$
$$S_2M - S_1M = \frac{2((\vec{S_2O} - \vec{S_1O}) \cdot \vec{OM})}{S_2M + S_1M}$$

$$= \frac{2\vec{S_2S_1} \cdot \vec{OM}}{2r + O(a)}$$

$$\simeq \frac{\vec{S_2S_1} \cdot \vec{OM}}{r}$$
- On exprime $\vec{S_2S_1} \cdot \vec{OM}$

💡 $\delta(M) = \vec{u} \cdot \vec{S_2S_1}$

$$\delta(M) = n \frac{ax}{D}$$

- $\delta(M)$ est la différence de marche
- $a = S_1S_2$
- x est l'abscisse comptée à partir de O
- $D = OO'$
- On a aussi $p = n \frac{ax}{D\lambda_0}$ et $\Delta\varphi = \frac{2\pi nax}{D\lambda_0}$
- L'interfrange est alors donnée par $i = \frac{\lambda_0 D}{na}$

Utilisation des fentes d'Young

- On choisit un point M

- On recherche les sources secondaires
- On trace les rayons qui vont interférer en M et on vérifie qu'ils sont distincts
- On peut alors utiliser les résultats des trous d'Young

Généralisation pour d'autres dispositifs

- On se place dans le cas de la division du front d'onde
- On détermine la différence de marche
- On peut alors calculer l'éclairement et les interfranges

2.2 Influence du déplacement de la source

Déplacement de la source

- Si $\vec{\delta S} = \vec{SS'}$ \Rightarrow Les chemins optiques aux deux trous sont changés
 \Rightarrow Différence de marche supplémentaire

⚠ Même calcul avec $M = S'$

$$\Delta\delta(M) = n \frac{\vec{\Delta S} \cdot \vec{S_2 S_1}}{D}$$

- On a donc $\delta(M) = \delta_{trous} + \delta_{deplac} = \frac{na x}{D} + \frac{nab}{D_0}$ Où b est le déplacement vertical

On peut alors additionner les éclairements des deux sources et déduire le contraste

- Si $\vec{\Delta S} \cdot \vec{S_2 S_1} = \vec{0}$ alors l'éclairement est inchangé

La présence de deux sources en S et S' va juste renforcer l'éclairement mais ne rien changer d'autre

⚠ Pas d'interférences pour deux sources incohérentes

\Rightarrow Idée des fentes d'Young, on remplace la source par une fente allongée

💡 $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{max} \left(1 + C \cos \left(2\pi \frac{x}{i} + \varphi_0 \right) \right)$ et on peut identifier les différents paramètres dans l'expression

Source étendue

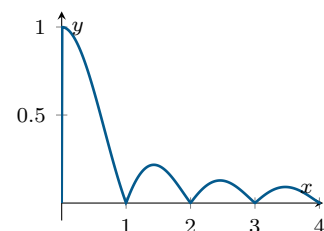
On détermine l'éclairement $d\mathcal{E}$ produit par un point de la source étendue entre z et $z + dz$ en calculant $\delta(M)$ pour cette source et on intègre sur le segment et on le met sous la forme astucieuse permettant de faire apparaître le contraste qui prendra souvent la forme d'un sinus cardinal

$$C = \text{sinc} \left(2\pi \frac{na2b}{\lambda_0 D_0} \right)$$

$$d\mathcal{E} = \frac{2\mathcal{E}_0}{2b} \left(1 + \cos \left(\frac{2\pi na}{\lambda_0} \left(\frac{x}{D} + \frac{z}{D_0} \right) \right) \right)$$

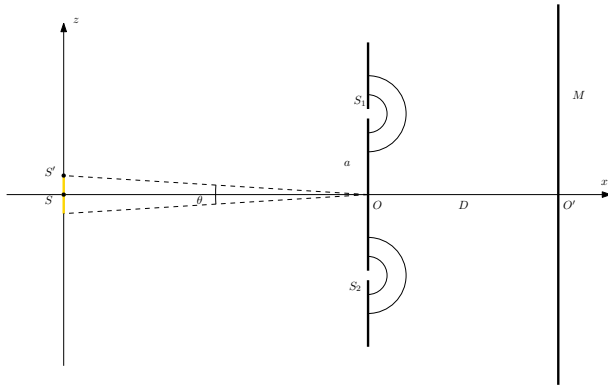
$$\mathcal{E} = \int d\mathcal{E}$$

$$\text{On utilise les formules d'addition : } \sin(a+b) - \sin(a-b) = 2\sin(b)\cos(a)$$



Critère de visibilité spatial

Pour le déplacement d'une source ponctuelle



- Les franges d'interférences sont visibles en M si $|\Delta p_{S \rightarrow S'}| = |p_{S'}(M) - p_S(M)| \leq \frac{1}{2}$
- Bonne visibilité tant que $\frac{na2b}{\lambda_0 D_0} < 1$

Soit $a \leq \frac{\lambda_0 D_0}{n2b} = \frac{\lambda_0}{n\theta}$ Longueur de cohérence spatiale



- On calcule $p_S(M)$
- On calcule $p_{S'}(M)$
- On applique le critère

2.3 Faible largeur spectrale

On s'intéresse ici à des sources de plusieurs longueurs d'onde interagissant simultanément

Si $\sigma = \frac{1}{\lambda} \Leftrightarrow d\sigma = -\frac{d\lambda}{\lambda^2}$

Si $\begin{cases} \lambda_m \ll \Delta\lambda \\ \sigma_m \ll \Delta\sigma \end{cases}$ alors $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_m} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_m}$

Critère de visibilité spectrale

- Les franges d'interférences sont visibles en M si
 - $|\Delta p| = \left| p_{\sigma_m} + \frac{\Delta\sigma}{2} - p_{\sigma_m} \right| = \delta(M) \frac{\Delta\sigma}{2} \leq \frac{1}{2}$
- D'où $\Delta p \leq \frac{1}{2} \Leftrightarrow \delta(M) \leq \frac{1}{\Delta\sigma} \Leftrightarrow \delta(M) \leq \frac{\lambda_m^2}{\Delta\lambda} = l_c$ Longueur de cohérence temporelle
- ⚠ Il faut pour cette dernière condition $\Delta\lambda \gg \lambda_m$

- On calcule $p_S(M)$
- On calcule $p_{S'}(M)$
- On applique le critère

On considère une répartition spectrale rectangulaire. L'éclairement est réparti sur une gamme de nombres d'ondes

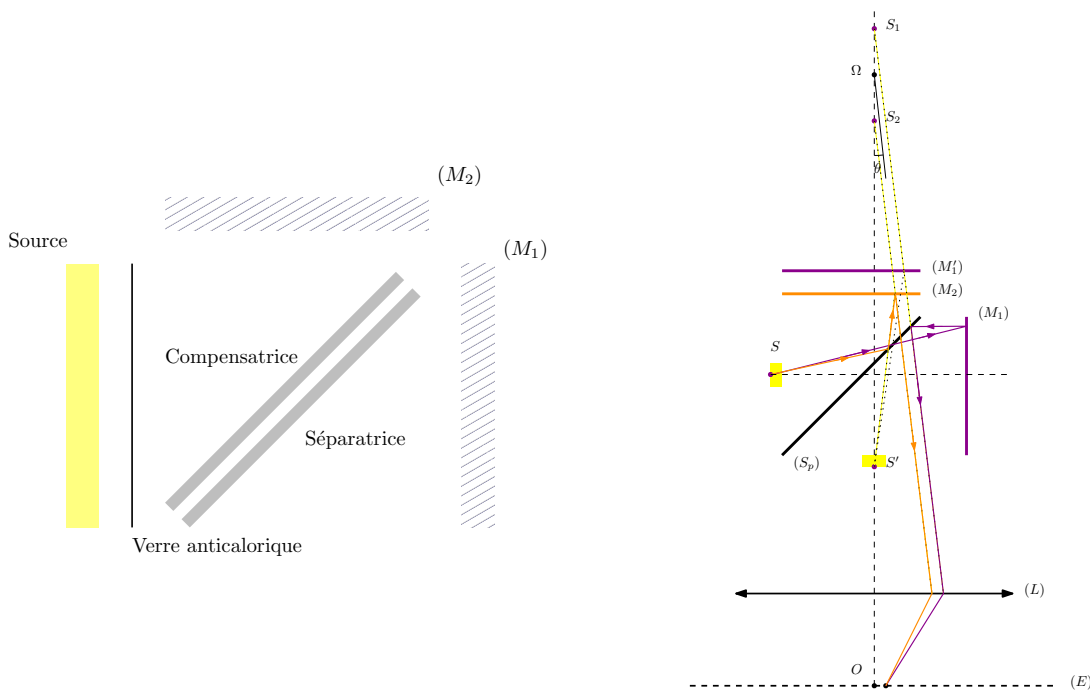
- On exprime $d\mathcal{E} = 2 \frac{\mathcal{E}_0}{\Delta\sigma} d\sigma (1 + \cos(2\pi\delta(M)\sigma))$
- On intègre sur $[\sigma_m - \frac{\Delta\sigma}{2}, \sigma_m + \frac{\Delta\sigma}{2}]$
- On fait apparaître sin

Cas de la lumière blanche

- On peut assimiler le spectre de la lumière à une très longue raie \Rightarrow Longueur de cohérence associée
 - Les éclaircissements associés à chaque longueur d'onde vont s'annuler l'un après l'autre D' abord par λ petit
 - On observe non plus des raies mais des irisations
 - Si la différence de marche est trop grande devant l_c , on observe un blanc dit d'ordre supérieur
- Le spectre est cannelé \Rightarrow Certaines longueurs d'onde s'annulent : $p = \mathbb{Z} + \frac{1}{2}$ à plusieurs endroits

Source	Critère de visibilité	Condition sur	Longueur de cohérence
Déplacement ou élargissement	Spatial	a ou b	Spatiale
Elargissement du spectre	Spectral	$\delta(M)$	Temporelle

1 Description



Propriétés

- Pour que la traversée de la séparatrice soit identique pour les deux voies on ajoute une lame compensatrice
- On considère que le dispositif avec compensateur est identique à une unique séparatrice n'induisant pas de différence de marche

2 Configuration de la lame d'air

Définition

DEF: La lame d'air est la configuration où les deux miroirs sont orthogonaux

- On simplifie le dispositif en considérant
 - Une source S' symétrique à S par la séparatrice
 - Le miroir (M'_1) symétrique à (M_1) par la séparatrice
 - $S \xrightarrow{(M_1)} S'_1 \xrightarrow{(S_p)} S_1$

$$S \xrightarrow{(S_p)} S'_2 \xrightarrow{(M_2)} S_2$$

Démo

$$\delta(M) = [SM]_{V_1} - [SM]_{V_2} = n(SI_1 + I_1J_1 + J_1M) - n(SJ_2 + J_2I_2 + I_2M) = n(S_1M - S_2M)$$

– $e = 0$: S_1 et S_2 sont confondus $\Rightarrow \delta(M) = 0$

– $e \neq 0$: $e \ll \Omega O = D$ d'où $\delta(M) = 0 + O(e)$ On cherche $O(e)$ à l'ordre 1

$$S_1M - S_2M = \frac{S_1M^2 - S_2M^2}{S_1M + S_2M} \text{ d'où } \begin{cases} S_1M^2 = (\overrightarrow{S_1\Omega} + \overrightarrow{\Omega M})^2 = e^2 + \Omega M^2 + 2e\Omega M \cos(\theta) \\ S_2M^2 = (\overrightarrow{S_2\Omega} + \overrightarrow{\Omega M})^2 = e^2 + \Omega M^2 - 2e\Omega M \cos(\theta) \end{cases}$$

D'où $S_1M^2 - S_2M^2 = 4e\Omega M \cos(\theta) = O(e)$ et on approxime à l'ordre 0 : $S_1M + S_2M \simeq 2\Omega M$

$$\delta(M) = 2ne \cos(\theta)$$

– On déduit $p(M) = 2n \frac{e}{\lambda_0} \cos(\theta)$

On peut élargir la source \Rightarrow Critère de visibilité spatiale

Élargissement de la source

$$r \leq \frac{\lambda_0 D}{4ne b}$$

- $D = O\Omega = O'\Omega'$
- r est la distance entre M est l'axe des sources
- b est la distance entre les sources
- $|p_{\text{centre}} - p_{\text{bord}}| \leq \frac{1}{2}$ en exprimant θ dans les 2 cas

- Les franges d'interférence sont visibles quelle que soit la largeur si $D \rightarrow \infty$
- Les franges d'interférence sont alors localisées à l'infini
- Les deux rayons se confondent \Rightarrow **Division d'amplitude** et non plus du front d'onde

DEF: Un dispositif interférentiel fonctionnant en division d'amplitude voit ses franges d'interférence localisées sur une surface où la visibilité est maximale

DIFFÉRENCE DE MARCHE À L'INFINI

$$\delta(M) = 2ne \cos(i)$$

$$\delta(M) = [S_1 H] + [HM] - [S_2 M] = [S_1 H]_{\text{Stigmatisme}}$$

Rayon des anneaux

- On exprime p au centre $p_0 + \epsilon$
- On détermine le sens de variation de p en fonction de i
- On exprime p au premier anneau brillant en fonction de $p(i_1) = p_0 \pm 1$
- DL en i_1 puis détermination de r_1 Dédit de i_1 en utilisant de la trigonométrie
- Sur le k^{e} anneau $p(i_k) = p_0 \pm k + 1$ et analogie à ce qui précède pour déterminer r_k

- Lorsqu'on augmente diminue l'épaisseur de e de la lame d'air, les anneaux rentrent sortent
- $e = 0 \Rightarrow$ Contact optique \Rightarrow Éclairement uniforme Teinte plate

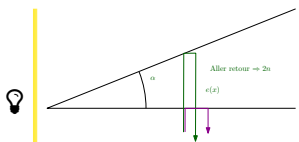
3 Configuration du coin d'air

DEF: Dans la configuration du coin d'air, (M_2) et (M'_1) ne sont plus parallèles et forment un angle α

$$\delta(M) = 2n \sin(\alpha) x$$

- x compté à partir de l'intersection de M_2 et M'_1

En considérant le déphasage des deux ondes exprimé en coordonnées cartésiennes



Moyen mnémotechnique

$$y \leq \frac{\lambda_0}{4n\beta \sin(\alpha)}$$

- Pour une source étendue
- y définit l'endroit où l'on place le bout de papier
- β est la largeur de la source

▲ Critère de visibilité et DL à l'ordre 1 en supposant $\beta \ll 1$ Source peu étendue

- \Rightarrow La surface de localisation se situe au voisinage des miroirs
- L'interféromètre fonctionne alors en division d'amplitude \Rightarrow Utilisation d'une source étendue possible

INTERFRANGE

$$i = \frac{\lambda_0}{2n \sin(\alpha)}$$

- Les franges d'égale épaisseur passent par tous les points où l'épaisseur est la même
- $\mathcal{E} = 2 \frac{\mathcal{E}_0}{4} \left(1 + \cos \left(\frac{4\pi n}{\lambda_0} e(M) \right) \right)$

4 Bilan

Configuration	Localisation	Nature	Différence de marche	Conditions d'éclairage	Conditions d'observation
Lame d'air	∞	Égale inclinaison	$2n_{air}e \cos(\theta)$	Convergent <i>plus de i</i>	Lentille de projection
Coin d'air	Voisinage des miroirs	Egale épaisseur	$2n_{air}e(M) = 2n_{air} \sin(\alpha)x$	Parallèle	Miroir dans plan focal



1 Trous d'Young multiples

$$\begin{aligned}\delta(M) &= [SA_m M] - [SA_{m+1} M] \\ &= n_{air} a (\sin(\theta) - \sin(\theta_0))\end{aligned}$$

On détermine la vibration lumineuse résultante

$$\underline{s}(M) = \sum_i \underline{s}_i(M) = \underline{s}_1(M) \sum_{k=0}^{N-1} e^{-ik\varphi}$$

$$\underline{s}(M) = \underline{s}_1(M) \frac{1 - e^{-iN\varphi}}{1 - e^{-i\varphi}}$$

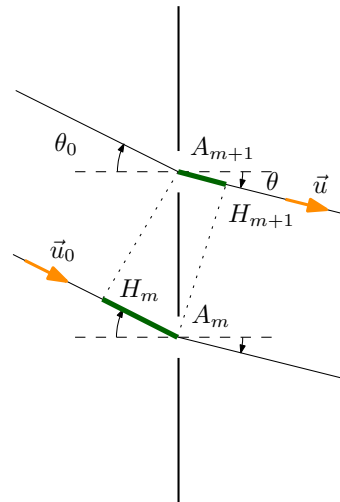
D'où

$$= \underline{s}_1 e^{-i(N-1)\varphi} \frac{\sin\left(N\frac{\varphi}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)}$$

On calcule alors $\mathcal{E}(M) = \frac{1}{2} K \underline{s}(M) \underline{s}^*(M)$

$$\mathcal{E}(M) = N^2 \mathcal{E}_0 \mathcal{R}_N$$

$$\mathcal{F}_N = \frac{N}{2}$$



$$\mathcal{R}_N = \frac{\sin^2\left(N\frac{\varphi}{2}\right)}{N^2 \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)}$$

- Entre deux annulations du pic central $\delta\varphi = \frac{k\pi}{N}$
- On définit $\mathcal{F}_N = \frac{2\pi}{\delta\varphi}$

Démo

Formule des réseaux

$$\sin(\theta_p) - \sin(\theta_0) = p \frac{\lambda_0}{a}$$

À partir de $\delta(M)$, $\Delta\varphi(M) = 2\pi p, p \in \mathbb{Z}$

Théorème

On peut aussi raisonner sur la représentation de Fresnel de \underline{s} pour trouver les angles d'interférences totalement destructives ou constructives

2 Autres modèles à ondes multiples

DEF: On appelle réseau plan de diffraction une structure diffractante plane

Établir les formules d'éclairement

- La formule des réseaux reste toujours valable
- Pour déterminer la différence de marche, on utilisera Pluto

$$\delta(M) = n(\vec{u}_0 - \vec{u}) \overrightarrow{A_{m+1}A_m}$$

- A sont les trous
- \vec{u}_0 est le vecteur porté par l'onde incidente
- \vec{u} est le vecteur porté par l'onde sortante

Interféromètre de Fabry-Pérot

- L'onde émise par une source large est emprisonnée entre deux lames parallèles à forts coefficients réfléchissants
- À chaque "rebond" une infime partie est transmise et ces infinies parties interfèrent à l'infini en supposant l'éclairement identique pour chaque onde résultante



La démonstration est analogue à la précédente et on retrouve une série géométrique

- La finesse des raies $\mathcal{F} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}$ tend vers 0 avec le coefficient de réflexion tendant vers 1
- Ce montage permet d'avoir une transmission sélective à certaines longueurs d'onde
En s'arrangeant pour n'avoir qu'un seul pic fin dans le visible on crée un filtre interférentiel

Référentiel

Définition

- DEF: Un référentiel s'identifie à un solide de référence
- Ensemble des points dont les distances relatives restent invariables
 - Ensemble d'horloges synchronisées

Transformation de galilée

Théorème



- La mécanique classique admet que le temps s'écoule de la même manière dans \mathcal{R} et \mathcal{R}'
- La structure euclidienne de l'espace temps donne $\overrightarrow{OM} = \overrightarrow{OO'} + \overrightarrow{O'M}$

Pour une translation rectiligne et uniforme à la vitesse \vec{u} :

$$\begin{cases} x = ut + x' \\ y = y' \\ z = z' \\ t = t' \end{cases}$$

Loi de composition des vitesses

Théorème

$$\vec{v}_{\mathcal{R}}(M) = \vec{v}_{\mathcal{R}'}(M) + \vec{v}_e(M, t)$$

- \vec{v}_e est la vitesse d'entraînement de \mathcal{R}' par rapport à \mathcal{R}
 - $\vec{v}_{\mathcal{R}}(O')$ Translation
 - $x' \left(\frac{d\vec{i}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} + y' \left(\frac{d\vec{j}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} + z' \left(\frac{d\vec{k}}{dt} \right)_{\mathcal{R}}$ Rotation



Le tapis roulant de la station de métro Châtelet



Dérivation de : $\overrightarrow{OM} = \overrightarrow{OO'} + \overrightarrow{O'M}$ et identification

Point coïncident

Définition

- DEF: On appelle **point coïncident**, le point fixe de \mathcal{R}' confondu à M à l'instant t
- On a $\vec{v}_{\mathcal{R}}(P) = \vec{v}_e(M, t)$

Loi de composition des accélérations

Théorème

$$\vec{a}_{\mathcal{R}}(M, t) = \vec{a}_{\mathcal{R}'}(M, t) + \vec{a}_e(M, t) + \vec{a}_C(M, t)$$

- \vec{a}_e est l'accélération d'entraînement de \mathcal{R}' par rapport à \mathcal{R}
- $\vec{a}_C(M, t)$ est l'accélération de Coriolis
 - Elle dépend de la vitesse de M dans \mathcal{R}'
 - Elle dépend de la rotation des deux référentiels
 - ⇒ Sinon elle est nulle

Référentiels en translation

- Référentiels en translations \Leftrightarrow Axes parallèles à tout instant

Translation rectiligne et uniforme

$$\begin{aligned} \vec{v}_{\mathcal{R}}(M) &= \vec{v}_{\mathcal{R}'}(M) + \vec{v}_e(M, t) \\ &= \vec{v}_{\mathcal{R}'}(M, t) + \vec{u} \\ \vec{a}_{\mathcal{R}}(M, t) &= \vec{a}_{\mathcal{R}'}(M, t) + \vec{a}_e(M, t) + \vec{a}_C(M, t) \\ &= \vec{a}_{\mathcal{R}'}(M, t) + \vec{0} + \vec{0} \end{aligned}$$

Translation quelconque

$$\begin{aligned} \vec{v}_{\mathcal{R}}(M) &= \vec{v}_{\mathcal{R}'}(M) + \vec{v}_e(M, t) \\ \vec{a}_{\mathcal{R}}(M, t) &= \vec{a}_{\mathcal{R}'}(M, t) + \vec{a}_e(M, t) + \vec{a}_C(M, t) \\ &= \vec{a}_{\mathcal{R}'}(M, t) + \left(\frac{d\vec{u}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} + \vec{0} \end{aligned}$$

Référentiels en rotation

- Les deux bases ont un axe commun, ici $\vec{k} = \vec{k}'$
- On peut exprimer les vecteurs $(\vec{i}', \vec{j}', \vec{k}')$ dans la base $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ à l'aide de l'angle de rotation φ

$$\vec{\Omega}_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}} = \dot{\varphi} \vec{k}$$

- $\Omega_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}}$ est le vecteur rotation de \mathcal{R}' par rapport à \mathcal{R}
- φ est l'angle de rotation
- \vec{k} est l'axe de rotation, il est colinéaire à $\Omega_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}}$

$$\vec{v}_e(M, t) = \vec{v}_{\mathcal{R}}(P, t) = \left(\frac{d\vec{OP}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = x' \frac{d\vec{i}'}{dt} + y' \frac{d\vec{j}'}{dt} + z' \frac{d\vec{k}'}{dt}$$

En remplaçant les dérivées par leur valeur avec φ on a $\left(\frac{d\vec{\rho}'}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \vec{\Omega}_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}} \wedge \vec{\rho}'$, $\rho \in \{i, j, k\}$

Formule de Bour

Théorème

$$\left(\frac{d\vec{AB}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \left(\frac{d\vec{AB}}{dt} \right)_{\mathcal{R}'} + \vec{\Omega}_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}} \wedge \vec{AB}$$

On dérive $\vec{AB} = x'(t)\vec{i}' + y'(t)\vec{j}' + z'(t)\vec{k}'$

Formule de Varignon

Pour deux points A et B d'un même solide

Théorème

$$\vec{v}_{\mathcal{R}}(A, t) = \vec{v}_{\mathcal{R}}(B, t) + \vec{\Omega}_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}} \wedge \vec{AB}$$

$\left(\frac{d\vec{AB}}{dt} \right)_{\mathcal{R}'} = \vec{0}$ et on décompose $\vec{AB} = \vec{AO} + \vec{OB}$

$$\vec{v}_e(M, t) = \vec{\Omega}_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}} \wedge \vec{OM} = \vec{\Omega}_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}} \wedge \vec{HM}$$

En sommant les dérivées de chaque composante

- H est sur l'axe de rotation

- De même pour les accélérations $\vec{a}_e(M, t) = \vec{a}_{\mathcal{R}}(O, t) + \left(\frac{d\vec{\Omega}_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} \wedge \vec{OM} + \vec{\Omega}_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}} \wedge (\vec{\Omega}_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}} \wedge \vec{OM})$
- Dans le cas de la rotation uniforme autour d'un point fixe $\vec{a}_e(M, t) = \vec{a}_{\mathcal{R}}(P, t) = -\Omega^2 \vec{HM}$

Accélération de Coriolis

Théorème

$$\vec{a}_c(M, t) = 2\vec{\Omega}_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}} \wedge \vec{v}_{\mathcal{R}'}(M)$$

On explicite les dérivées dans l'expression

💡 Dans tous les cas sauf l'accélération de Coriolis on utilisera le point coïncidant au lieu d'expressions toutes faites

🚀	\mathcal{G}	$6.67 \times 10^{-11} \text{m}^3 \text{km}^{-1} \text{s}^{-1}$
	R_T	6400km
	m_T	$6 \times 10^{24} \text{kg}$

🚀	d_{TS}	$c \times 8 \text{min} = 1.5 \times 10^{11} \text{m}$
	m_S	$2 \times 10^{30} \text{kg}$
	d_{TL}	$c \times 1 \text{s} = 380000 \text{km}$

1 Invariance galiléenne du mouvement

Principe d'inertie

Tout corps persévère dans son état de repos ou de mouvement rectiligne et uniforme dans lequel il se trouve à moins qu'une action mécanique n'agisse sur lui et ne le contraigne à changer d'état

Théorème

Cet énoncé définit deux notions

- Le moment inertiel comme le repos ou un mouvement de translation rectiligne uniforme
- Les forces comme actions mécaniques modifiant le mouvement

Référentiel galiléen

Un référentiel galiléen *référentiel d'inertie* est tel qu'un mobile soumis à une force idéalement nulle est animé d'un mouvement rectiligne et uniforme

C'est un référentiel où le principe d'inertie est vérifié

Définition

Principe de relativité

Les lois de la mécanique sont les mêmes dans les référentiels en translation rectiligne et uniforme les uns par rapport aux autres

Conséquences

- Aucune expérience ne peut montrer à un observateur qu'il est en mouvement rectiligne et uniforme par rapport à un autre
- La force est invariable par changement de référentiel

▲ Par l'absurde on applique 2 fois le PFD puis la loi de composition des accélérations où $\vec{v}_e = \vec{v}_C = \vec{0}$

Théorème

2 Référentiels non galiléens

$$m\vec{a}_{\mathcal{R}}(M, t) = \vec{F} = m\vec{a}_{\mathcal{R}_{ng}}(M, t) + m\vec{a}_e(M, t) + m\vec{a}_C(M, t)$$

On définit

- $\vec{F}_{ie} = -m\vec{a}_e(M, t)$, la pseudo-force d'inertie d'entraînement
- $\vec{F}_{iC} = -m\vec{a}_C(M, t) = -2m\vec{\Omega}_{\mathcal{R}/\mathcal{R}_{ng}} \wedge \vec{v}_{\mathcal{R}_{ng}}(M, t)$, la pseudo-force d'inertie de Coriolis

$$m\vec{a}_{\mathcal{R}_{ng}}(M, t) = \vec{F} + \vec{F}_{ie} + \vec{F}_{iC}$$

– Deuxième loi de Newton dans un référentiel non galiléen

Démonstration

3 Lois de la dynamique en référentiel non galiléen

Loi de la quantité de mouvement_{PFD}

$$m\vec{a}_{\mathcal{R}_{ng}}(M, t) = \vec{F} + \vec{F}_{ie} + \vec{F}_{iC}$$

- $\vec{F}_{ie} = -m\vec{a}_e(M, t)$, la pseudo-force d'inertie d'entraînement
- $\vec{F}_{iC} = -m\vec{a}_C(M, t) = -2\vec{\Omega}_{\mathcal{R}/\mathcal{R}_{ng}} \wedge \vec{v}_{\mathcal{R}_{ng}}(M, t)$, la pseudo-force d'inertie de Coriolis

Théorème du moment cinétique

$$\left(\frac{d\vec{\mathcal{L}}_{\mathcal{R}_{ng}}(O', t)}{dt} \right)_{\mathcal{R}_{ng}} = \vec{M}_{\vec{F}}(O') + \vec{M}_{\vec{F}_{ie}}(O') + \vec{M}_{\vec{F}_{iC}}(O')$$



Par dérivation du moment cinétique

Théorème de l'énergie cinétique

$$\frac{d(E_{c, \mathcal{R}_{ng}})}{dt} = \mathcal{P}_{\vec{F}, \mathcal{R}_{ng}} + \mathcal{P}_{\vec{F}_{ie}, \mathcal{R}_{ng}} + \mathcal{P}_{\vec{F}_{iC}, \mathcal{R}_{ng}}$$

- $\frac{1}{2} m \vec{v}_{\mathcal{R}_{ng}}^2(M, t)$
- Pour les forces conservatives : $\mathcal{P}_{\vec{F}, \mathcal{R}_{ng}} = -\frac{dE_p}{dt}$
On pourra alors faire intervenir l'énergie mécanique
Forme infinitésimale : $dE_{m, \mathcal{R}_{ng}} = \delta W_{nc, \mathcal{R}_{ng}} + \delta W_{\vec{F}_{ie}, \mathcal{R}_{ng}}$

Par multiplication du PFD par $\vec{v}_{\mathcal{R}_{ng}}$

- $\mathcal{P}_{iC} = 0$: la force de Coriolis ne travaille jamais
- Il faut étudier au cas par cas si \mathcal{P}_{ie} concerne une force conservative

Cas de forces dérivant d'énergies potentielles

- Cas de \mathcal{R}_{ng} en translation rectiligne et uniforme par rapport à \mathcal{R}
 $\vec{a}_e(M, t) = \vec{a}_{\mathcal{R}}(P \in \mathcal{R}_{ng}, t) = \vec{cste}$

$$E_{p, ie} = m \vec{a} \cdot \vec{OM} + cste$$

- La force dérive bien d'une E_p

- Cas de \mathcal{R}_{ng} en rotation uniforme autour d'un axe fixe par rapport à \mathcal{R}
 $\vec{a}_e(M, t) = \vec{a}_{\mathcal{R}}(P \in \mathcal{R}_{ng}, t) = -r\omega^2 \vec{e}_r$

$$E_{p, ie} = -\frac{1}{2} m \omega^2 r^2 + cste$$

- Cette force éjecte vers l'**extérieur** à cause de la rotation
⚠ Signe -



Toujours placer les points en coordonnées positives

Pour des petites oscillations



- Oscillateur harmonique $\ddot{\epsilon} + \Omega^2 \epsilon = 0 \Rightarrow \text{Stable}$ Les dérivées sont toutes du premier ordre en ϵ

- Autre $\ddot{\epsilon} - \frac{1}{\tau} \epsilon = 0$: Instable Une exponentielle diverge

4 Effets de la rotation propre de la terre

Poids d'un corps

DEF: Le poids est l'opposé de la force qu'un opérateur doit exercer pour maintenir un objet en équilibre

⚠ En ne considérant que l'attraction de la terre, $m\vec{a}_{\mathcal{R}_T}(M) = \vec{R} + m\vec{g}(M) - m\vec{a}_e(M, t)$

Comme $\vec{P} = -\vec{R}$, $\vec{g}(M) = \vec{G}_T(M) - \text{vecsa}_e(M, t)$

⚠ Le champ de pesanteur comprend le champ d'accélération de la force d'inertie d'entraînement

Méthode perturbative

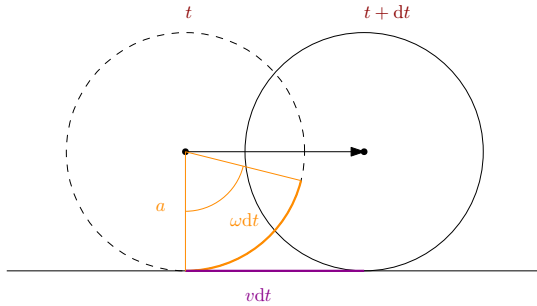
- On injecte le résultat à l'ordre $n - 1$ dans l'expression pour obtenir le résultat à l'ordre n
- En commençant par une approximation brutale on détermine le résultat à l'ordre voulu de proche en proche

Phénomène de marées

- Les marées tirent leur origine d'une différence entre la force de gravitation qu'un astre exerce et la force d'inertie qu'il entraîne dans le référentiel géocentrique
- Force d'inertie d'entraînement dans \mathcal{R}_G non galiléen : $\vec{a}_e(M) = \vec{a}_{\mathcal{R}_H}(P) = \vec{a}_{\mathcal{R}_H}(T)$
- PFD à T dans \mathcal{R}_H : $\vec{a}_{\mathcal{R}_H}(T) = \vec{g}_S(T)$
- PFD à M dans \mathcal{R}_G : $m\vec{a}_{\mathcal{R}_G}(M) = m\vec{g}_T(M) + m\vec{g}_S(M) - m\vec{a}_e(M) + \vec{F} = m\vec{g}_T(M) + m(\vec{g}_S(M) - \vec{g}_S(T)) + \vec{F}$
- On définit le champ de marée comme : $\vec{C}_S(M) = \vec{g}_S(M) - \vec{g}_S(T) = -\mathcal{G}m_S \left(\frac{\vec{SM}}{SM^3} - \frac{\vec{ST}}{ST^3} \right)$
- On exprime \vec{SM} en coordonnées cylindriques de la terre : $\vec{SM} = -d_S\vec{e}_x + r\vec{e}_r$
- $\frac{1}{SM^3} \simeq \frac{1}{d^3} \left(1 + \frac{3r}{d} \cos(\theta) \right) \simeq \frac{\mathcal{G}mr}{d^3} (3 \cos^2(\theta)\vec{e}_x - \vec{e}_r) = \vec{C}_S(M)$
- S'applique à tous les astres

1 Mouvement de la roue

Roulement sans glissement



DEF: La roue roule sans glisser $\Leftrightarrow a\omega dt = v dt$

- $\vec{v}_{\mathcal{R}}(i \in Roue, t) = \vec{0}$ *Au niveau du point de contact*
La vitesse s'annule quand I touche le sol
- On a $\vec{v}_{\mathcal{R}}(i \in Sol, t) = \vec{v}_{\mathcal{R}}(i \in Roue, t) = \vec{0}$

Vitesse de glissement

DEF: $\vec{v}_{g,roue/sol}(t) = \vec{v}_{\mathcal{R}}(I \in Roue, t) - \vec{v}_{\mathcal{R}}(I \in Sol, t)$

⚠ Le point I est celui du contact entre la roue et le sol

- La vitesse de glissement ne dépend pas du référentiel dans lequel on la calcule
- La vitesse de glissement est dans le plan de contact entre la roue et le sol

Frottements Glissement

- Si $\vec{v}_g \neq \vec{0}$
- $\|\vec{R}_T\| = f \|\vec{R}_N\|$
- Tant que $\vec{v}_g \cdot \vec{R}_T \leq 0$
- f ne dépend pas de l'aire de la surface
- Généralement $f \leq f_s$

Non-Glissement

- $\vec{v}_g = \vec{0}$
- Tant que $\|\vec{R}_T\| \leq f_s \|\vec{R}_N\|$

Schéma d'étude des véhicules à roues

- Relation barycentrique concernant l'ensemble du système
- Bilan des actions *Poids, contact, frottements aérodynamiques, ...*
- Énoncé de la condition de roulement sans glissement
- Théorème de la résultante cinétique à tout le système
- Théorème du moment cinétique aux différentes parties mobiles puis à tout le système
- Expression des réactions, de la vitesse de déplacement
- Expression des conditions de roulement sans glissement *Possibilité de rupture de contact ?*
- Théorème de l'énergie mécanique pour déterminer la puissance motrice

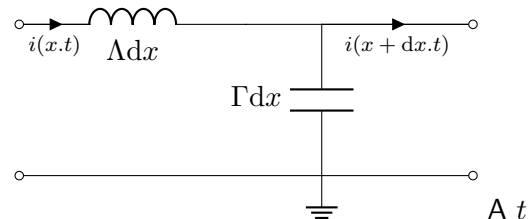


Les frottements permettent au véhicule d'avancer \Rightarrow Prendre l'exemple des starting-blocks

1 Exemples et mise en équation

Câble coaxial

- On se place dans l'ARQS
- Les conducteurs et isolants sont parfaits
- Il existe des effets capacitifs et inductifs
- u et i sont C^2



$$\begin{array}{l} \text{Loi des noeuds} \quad \frac{\partial i}{\partial x}(x,t) = -\Gamma \frac{\partial u}{\partial t}(x,t) \\ \text{Loi des mailles} \quad \frac{\partial u}{\partial x}(x,t) = -\Lambda \frac{\partial i}{\partial t}(x,t) \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} \frac{\partial^2 i}{\partial x \partial t}(x,t) = -\Gamma \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}(x,t) \\ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(x,t) = -\Lambda \frac{\partial^2 i}{\partial x \partial t}(x,t) \end{array} \right.$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(x,t) = \Lambda \Gamma \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}(x,t)$$

- Équation d'onde ou de d'Alembert pour une onde unidimensionnelle
- $\frac{1}{\sqrt{\Lambda \Gamma}}$ est homogène à une vitesse
- On a ici éliminé i mais on a le même résultat pour u

Exemple

Déformation transversale d'une corde

- La tension T_0 est suffisamment importante pour considérer la corde au repos comme horizontale
- L'amplitude du déplacement transversal est faible $\Rightarrow \alpha$ est infiniment petit
- La corde est sans raideur \Rightarrow En x l'action d'un bout sur l'autre se traduit par une force : la tension $T(x,t) = T_0 + T_1(x,t)$ avec $T_1(x,t) \ll T_0$
- $T_y = (T_0 + T_1(x,t)) \sin(\alpha(x,t)) \simeq T_0 \alpha$

$$\text{PFD}_y : \mu_0 dx \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \left(x + \frac{dx}{2} \right) \vec{e}_y = \vec{T}(x+dx, t) - \vec{T}(x, t) \text{ Pas de poids } \Rightarrow \mu_0 \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \left(x + \frac{dx}{2} \right) \simeq T_0 \frac{\partial \alpha}{\partial x}(x, t)$$

$$\tan(\alpha) = \frac{y(x+dx, t) - y(x, t)}{dx} \Rightarrow \alpha(x, t) \simeq \frac{\partial y}{\partial x}(x, t)$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{\mu_0}{T_0} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$$

- Équation d'onde ou de d'Alembert pour une onde unidimensionnelle
- En remplaçant dans la projection du PFD sur y

Exemple

Slinky

- Raideur équivalente de deux ressorts : $\frac{1}{k_e} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2}$
- Force de 2 sur M
- PFD sur le point A Lie les deux ressorts, de masse nulle



Exemple

$$\vec{f}(x, t) = k_{dx} (\xi(x + dx, t) - \xi(x, t)) \vec{e}_x$$

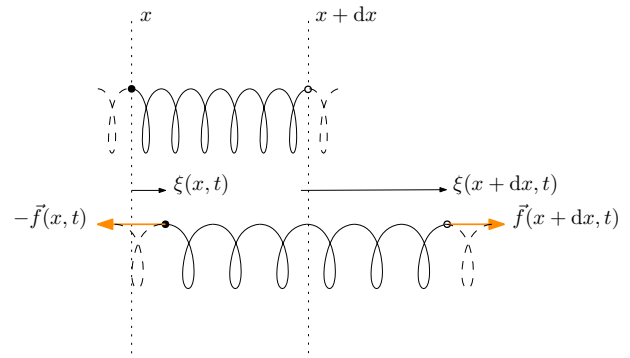
$$\simeq k_{dx} dx \frac{\partial \xi}{\partial x}(x, t) \vec{e}_x$$

$$\text{Or } \frac{1}{k} = \sum \frac{1}{k_{dx}} \Rightarrow kL = k_{dx} dx$$

$$\vec{f}(x, t) = kL \frac{\partial \xi}{\partial x}(x, t) \vec{e}_x$$

$$\text{PFD : } \mu_0 dx \frac{\partial^2 \xi \left(x + \frac{dx}{2}, t \right)}{\partial t^2} = \vec{f}(x + dx, t) - \vec{f}(x, t) \simeq dx \frac{\partial f}{\partial x}(x, t) \simeq dx kL \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}(x, t)$$

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = \frac{m}{kL^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}$$



— Équation d'onde ou de d'Alembert pour une onde unidimensionnelle

Loi de Hooke

$$\sigma = E\varepsilon$$

$$\vec{f} = -\frac{ES}{l_0}(l - l_0)\vec{u}_{ext}$$

- $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$ est l'allongement relatif
- $\sigma = \frac{f}{S}$ est la contrainte normale
- $\sigma \propto \varepsilon$ dans le cas d'une déformation élastique
- E est le module d'Young, en Pa
- $f = \frac{ES}{l_0} \Delta l \leftrightarrow f = k \Delta l$

— Sous forme vectorielle

Modèle cristallin

$$K = \frac{S}{a^2} k_c$$

$$E = \frac{l_0 K}{S} = \frac{L}{a}$$

- K est la raideur équivalente de toutes les chaînes
- Il y a $\frac{l_0}{a}$ ressorts sur chacune des $\frac{S}{a^2}$ chaînes
- $\Rightarrow k_c = \frac{ka}{l_0}$



Loi de Hooke

Établir l'équation d'onde

- On se place à l'échelle infinitésimale
- On détermine la force exercée par la partie précédente sur celle considérée
- PFD

2 Ondes progressives

Ondes planes

DEF: Onde pour laquelle les surfaces d'ondes sont des plans parallèles
 – On peut alors écrire y en fonction d'une seule coordonnée cartésienne

Équation d'onde ou de d'Alembert pour une onde unidimensionnelle

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

– c est homogène à une vitesse

$$y(x,t) = \frac{1}{2}(g(x+ct) + g(x-ct)) + \frac{1}{2c} \int_{x-ct}^{x+ct} h(z) dz$$

– Pour $g \in C^2$ et $h \in C^1$ la solution est unique
 – g et h sont positions et vitesses initiales

- La solution en $x - ct$ translate sans se déformer dans le sens des x croissants \Rightarrow Onde progressive \nearrow
- La solution en $x + ct$ translate sans se déformer dans le sens des x décroissants \Rightarrow Onde régressive \triangleleft

$$y(x,t) = f(x - ct) - f(x + ct)$$

– Forme la plus générale : Progressive + Régressive
 – On peut aussi utiliser pour les limites $i(t \pm \frac{x}{c})$

Déterminer les grandeurs couplées

Le produit est une puissance



- Tension + Intensité
- Force + Vitesse
- Vitesse de rotation + Moments
- Pression + Débit

- Signal dans le cas général *Progressif + Réflexif*
- Passage en complexe
- Injection du signal dans l'expression des grandeurs couplées

$$\frac{\partial f\left(t - \frac{x}{c}\right)}{\partial t} = \frac{\partial f(\xi)}{\partial t} = f'(\xi) \frac{\partial \xi}{\partial t}$$

Impédance

\triangleleft N'est définie que pour les ondes progressives

DEF: L'impédance est le rapport de la grandeur couplée intensive sur la grandeur dont la dérivée temporelle est une grandeur extensive
 – L'origine de la propagation est associée à : Inertie *Résistance* + Raideur *Rappel*, les deux paramètres
 – L'impédance d'une onde régressive est $-Z_c$

Déterminer Z_c

- Expression du signal sans reflexion
- Expression des grandeurs couplées
- Expression de $Z_c = \frac{\text{Cause}}{\text{Consequence}}$

Onde plane progressive sinusoïdale

- L'équation d'onde est linéaire

⇒ On privilégie les solutions sinusoïdales qui permettent de reproduire n'importe quel signal

DEF: On appelle onde plane progressive sinusoïdale *harmonique* toute onde d'expression

$$y(x, t) = y_0 \cos \left(\omega \left(t \pm \frac{x}{c} \right) - \varphi_0 \right)$$

- $= f(t \pm \frac{x}{c}) \Rightarrow$ Est bien solution
- y_0 est l'amplitude maximale *Amplitude*
- ω est la pulsation temporelle de l'onde
- φ_0 est le retard de phase à l'origine x et t
- $\omega \left(t \pm \frac{x}{c} \right) - \varphi_0$ est appelé phase de l'onde

$$y(M, t) = y_0 \cos \left(\omega t - \vec{k} \cdot \overrightarrow{OM} \right)$$

- Expression intrinsèque *Ne dépend pas des coordonnées*
- En choisissant l'origine des temps on élimine φ_0

DEF: On appelle relation de dispersion toute relation qui lie la périodicité temporelle ω à la périodicité spatiale k

- Dans le cas d'une propagation libre décrite par l'équation d'onde

$$k = \frac{\omega}{c}$$

- △ Seulement dans le cas d'une propagation libre
- Espace homogène et isotrope
- Sans obstacle

- Une onde sinusoïdale présente une périodicité spatiale et temporelle

	Temporelle	Spatiale
Période	$T = \frac{2\pi}{\omega}$ en s	$\lambda = \frac{2\pi}{k}$ en m
Pulsation	ω en rad.s^{-1}	k en rad.m^{-1}
Fréquence	$f = \frac{1}{T} = \frac{\omega}{2\pi}$ en Hz	$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{k}{2\pi}$ en m^{-1}

DEF: Au signal $y(x, t) = \cos(\omega t - kx - \varphi_0)$ on associe

$$\underline{y}(x, t) = y_0 e^{i(\omega t - kx - \varphi_0)} = \underline{y_0} e^{i(\omega t - kx)}$$

- $\underline{y}(x, t)$ est appelée représentation complexe du signal
- $\underline{y_0} = y_0 e^{-i\varphi_0}$ est l'amplitude complexe
- $y(x, t) = \text{Re}(\underline{y}(x, t))$
- △ Uniquement opération linéaires $d, f, \times \lambda : \checkmark$

3 Propagation en milieu limité

Afin de propager une onde purement progressive dans un milieu, il est nécessaire que celui-ci soit :

- Illimité
- Fermé sur son impédance caractéristique



Pour exprimer les conditions aux limites il faut s'intéresser aux deux grandeurs couplées qui décrivent la propagation

- La donnée des conditions aux limites *début et bout* donne une solution de l'équation d'onde
- Elle est unique en donnant les conditions initiales

Onde stationnaire

DEF: Une onde stationnaire est une onde telle que la fonction d'onde $y(x, t) = f(x)g(t)$ Fonctions réelles

– Une onde stationnaire ne se propage pas *Superposition Regressive + Progressive*

- On injecte la solution $y(x, t) = f(x)g(t)$ dans l'équation d'onde $\Rightarrow g(t)f''(x) = \frac{1}{c^2}f(x)g''(t)$
- En considérant $x_0 \neq 0$ fixé et $\omega^2 = -c^2 \frac{f''(x_0)}{f(x_0)} > 0$ *Seule solution non nulle* on est ramené à une équation type oscillateur en g
- En partant de l'expression de ω^2 on a la même chose en f
- En les points d'annulation on prolonge par continuité

– Les solution en ondes stationnaires de l'équation de d'Alembert unidimensionnelle sont :

$$y(x, t) = y_0 \cos(\omega t + \varphi) \cos(kx + \psi)$$

– Ou encore $y(x, t) = (A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t))(C \cos(kx) + D \sin(kx))$

– Conditions aux limites *Cas de la corde vibrante*

- $y(0, t) = 0 \Rightarrow \cos(\psi) = 0$ On choisit $\psi = -\frac{\pi}{2}$
- $y(L, t) = 0 \Rightarrow \sin(kL) = 0 \Rightarrow k_n = \frac{n\pi}{L}$

$$y_n(x, t) = y_{0n} \sin(k_n x) \cos(\omega_n t + \varphi_n)$$

- Cette solution est appelée **mode propre** de vibration de la corde
- Les modes propres forment une base orthonormée des solutions

$$y(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} y_{0n} \sin(k_n x) \cos(\omega_n t + \varphi_n)$$

– De même $y(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} y_{0n} \sin(k_n x) (a_n \cos(\omega_n t) + b_n \sin(\omega_n t))$

Si une des grandeurs couplées s'annule aux limites \Rightarrow Onde stationnaire

- On appelle noeuds *ventres* de vibrations les points où l'élongation est toujours nulle *maximale*
- Les noeuds *ventres* consécutifs sont séparés de $\frac{\lambda_n}{2}$
- Un mode est de rang d'autant plus élevé qu'il contient plus de noeuds

Définition

Corde de Melde

Conditions aux limites

- $y(x = 0, t) = a \sin(\omega t)$ *Vibreux*
- $y(x = L, t) = 0$

Une solution est de la forme

$$y(x, t) = \sin(\omega t) (A \cos(kx) + B \sin(kx))$$

appliquant les conditions aux limites on obtient une solution de l'équation

En

Exemple



Souvent pour exprimer les conditions aux limites on applique le PFD à la terminaison ou la jonction

4 Transport d'énergie par onde

Cas du câble coaxial

Sur une portion entre x et $x + dx$ on exprime l'énergie contenue

- $\delta E_{mag} = \frac{1}{2} \Lambda dx i^2(x, t)$
- $\delta E_{elec} = \frac{1}{2} \Gamma dx u^2(x + dx, t) \simeq \frac{1}{2} \Gamma dx u^2(x, t)$
- $\delta E_{em} = \delta E_{mag} + \delta E_{elec} = \frac{1}{2} \Lambda dx i^2 + \frac{1}{2} \Gamma dx u^2$

Exemple

On exprime la puissance transférée de la droite vers la gauche à x : $\mathcal{P}(x, t) = u(x, t) \times i(x, t)$

– Bilan énergétique : $d(\delta E_{em}) = \mathcal{P}(x, t)dt - \mathcal{P}(x + dx, t)dt$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \Lambda i^2 + \frac{1}{2} \Gamma u^2 \right) + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial x} = 0$$

– Équation locale de conservation d'énergie

Établir l'équation locale de conservation de l'énergie

- Exprimer les énergies mises en jeu puis l'énergie totale par unité de longueur *linéique*
 – Exprimer la puissance transférée de gauche à droite *selon \vec{u}_x*
 – Bilan local d'énergie : $\sum E = \mathcal{P}(x, t)dt - \mathcal{P}(x + dx, t)dt$ $\mathcal{P} = \prod$ *Grandeurs couplées*
- À partir des équations aux dérivées partielles coupler multiplier chaque expression par la grandeur couplée puis sommer
 ⚠ Il faut disposer des équations aux dérivées partielles

– En moyenne temporelle, une onde stationnaire ne transporte pas d'énergie

⚠ On détermine la valeur moyenne de la puissance à partir de l'expression du signal d'une onde stationnaire



$$\langle \mathcal{P} \rangle = \frac{1}{2} \operatorname{Re} (G_{c1} G_{c2}^*)$$

5 Réflexion et transmission

Câble coaxial

Comme $Z \neq Z_c$, une seule onde progressive ne peut se propager le long du câble

On cherche la solution sous la forme de la somme d'une onde progressive et d'une onde régressive

- $i(x, t) = I_0 \left(e^{j(\omega t - kx)} + \underline{r} e^{j(\omega t + kx)} \right)$ – ⚠ Même ω pour incident et réfléchi \Rightarrow Signe
- $u(x, t) = Z_c I_0 \left(e^{j(\omega t - kx)} - \underline{r} e^{j(\omega t + kx)} \right)$ – ⚠ Grandeurs couplées non indépendantes \underline{r}
 \Rightarrow On exprime \underline{u} avec Z_c

est le coefficient de réflexion en amplitude pour le courant

⚠ Changement de signe pour l'amplitude de l'onde régressive

La résolution permet d'exprimer les inconnues I_0 et \underline{r}

Le coefficient de réflexion s'annule pour $R = Z_c \Rightarrow$ Plus de réflexion



Si le système n'est pas infini ou fermé sur Z_c il y a réflexion et transmission

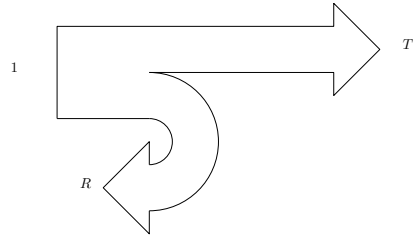
Coefficients de réflexion

- $r \neq 0$ dès qu'il y a une discontinuité d'impédance
- \underline{r} peut être négatif \Rightarrow On écrit dans ce cas $\underline{r} = |\underline{r}| e^{i\pi}$

Coefficient de réflexion

$$\begin{aligned}
 - R &= \left| \frac{\mathcal{P}_r(x=0)}{\mathcal{P}_i(x=0)} \right| = \left(\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \right)^2 = C_Z^2 \\
 - R + T &= 1
 \end{aligned}$$

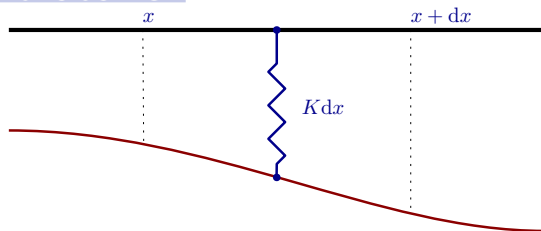
⚠ Ne pas confondre \underline{r}_t et R_T

**Étude d'un système couplé**

- ⚠ Les parties sont considérées indépendamment
- On écrit les signaux pour chaque partie *A l'aide de \underline{r} et \underline{t}*
 - Expression des grandeurs couplées en injectant les signaux dans l'expression
 - Conditions aux limites

1 Introduction

Caténaire de TGV



- Câble sans raideur : $\|\vec{T}(x, t)\| = T_0 + T_1(x, t)$
- Poids négligé
- Force de rappel : $\vec{d}\vec{f} = -K dx y(x, t) \vec{e}_y$
- Force de frottement : $\vec{d}\vec{f}_v = -\beta dx \frac{\partial y}{\partial t} \vec{e}_y$

On applique la 2^e loi de Newton à un tronçon au repos entre x et $x + dx$

- $\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \frac{T_0}{\mu} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}(x, t) - K dx y(x, t) - \beta dx \frac{\partial y}{\partial t}(x, t)$
- On pose : $\frac{K}{\mu_0} = \Omega^2$, $\frac{\beta}{\mu_0} = \frac{1}{\tau}$ et $\frac{T_0}{\mu_0} = c^2$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \frac{\Omega^2}{c^2} y + \frac{1}{\tau c^2} \frac{\partial y}{\partial t}$$

- Ce n'est pas l'équation de d'Alembert

- "We will now Fourier transform the expression" \Rightarrow Chercher les solutions en complexe E_V des solutions

$$\underline{y}(x, t) = y_0 e^{j(\omega t - \underline{k}x)}$$

- $y_0 \in \mathbb{R}$ car on choisit l'origine des temps

$$\underline{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} + \frac{\Omega^2}{c^2} + \frac{j\omega}{\tau c^2} = 0$$

- En supposant $\underline{y} \neq 0$ Solution évidente
- Relation de dispersion

- On pose $\underline{k} = k' + jk''$ Résolution théoriquement possible : $\underline{y}(x, t) = y_0 e^{-k''x} e^{j(\omega t - k'x)}$

$$y(x, t) = y_0 e^{-k''x} \cos(\omega t - k'x)$$

- $y_0 e^{-k''x}$ est l'amplitude
- $\omega t - k'x$ est la phase
- Identification : $v_\varphi = \frac{\omega}{k'} = \frac{\omega}{\text{Re}(\underline{k})}$

Exemple

DEF: On appelle relation de dispersion une relation liant \underline{k} à ω et d'autres paramètres

DEF: La vitesse de phase v_φ est la vitesse qu'un observateur doit avoir pour observer une phase constante

$$v_\varphi = \frac{\omega}{\text{Re}(\underline{k})(\omega)}$$

- v_φ est la vitesse de phase

- Si v_φ dépend explicitement de ω ou de $\text{Re}(\underline{k})$, on dit qu'il ya dispersion

DEF: Absorption en amplification

$$y(x, t) = y_0 e^{-\text{Im}(\underline{k})x} \cos(\omega t - \text{Re}(\underline{k})x)$$

- $\delta = \frac{1}{|\underline{k}|}$ est une grandeur caractéristique
- L'intensité de l'onde est proportionnelle à $\langle y^2(x, t) \rangle$

Définition

2 Propagation dans un milieu dispersif

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \frac{\Omega^2}{c^2} y$$

— Équation de propagation de Klein-Gordon

Relation de dispersion

- On recherche la solution sous forme d'une onde progressive : $y(x, t) = y_0 \exp(j(\omega t - kx))$

$$\Rightarrow (-jk)^2 y = \frac{1}{c^2} (j\omega)^2 y + \frac{\Omega^2}{c^2} y$$

- Comme $y \neq 0$ il vient $k^2 = \frac{\omega^2 - \Omega^2}{c^2}$ **Relation de dispersion de Klein Gordon**

— $\omega > \Omega$: Deux solutions réelles *Deux sens de propagation* : $k = \pm \frac{\sqrt{\omega^2 - \Omega^2}}{c} \Rightarrow v_\varphi = \frac{\omega}{k} = \frac{\omega c}{\sqrt{\omega^2 - \Omega^2}}$ Cas +

Chaque signal sinusoïdal se propage à sa propre vitesse et $\text{Im}(k) = 0 \Rightarrow$ Pas d'atténuation

— $\omega < \Omega$: Deux solutions imaginaires pures : $k = \pm j \frac{\sqrt{\Omega^2 - \omega^2}}{c} = \pm \frac{1}{\delta} \Rightarrow y(x, t) = y_0 e^{\mp \frac{x}{\delta}} \cos(\omega t)$

Onde stationnaire et amortie \Rightarrow **Onde évanescence** - Δ On ne pas définir v_φ

\Rightarrow L'onde se propage $\Leftrightarrow |\text{Re}(k)| > 0$

Démo

Un seul signal n'a pas d'existence réelle *Extension spatiale et temporelle infinie*

\Rightarrow Un signal est représenté par une superposition d'ondes sinusoïdales

Propagation de deux ondes de fréquence proche

$$\begin{cases} y_1(x, t) = y_0 \cos(\omega_1 t - k_1 x) \\ y_2(x, t) = y_0 \cos(\omega_2 t - k_2 x) \end{cases} \quad \begin{cases} \omega_1 = \omega_0 - \frac{\Delta\omega}{2} \\ \omega_2 = \omega_0 + \frac{\Delta\omega}{2} \end{cases} \quad \begin{cases} k_1 = k_0 - \frac{\Delta k}{2} \\ k_2 = k_0 + \frac{\Delta k}{2} \end{cases} \quad \frac{\Delta k}{\Delta\omega} = \left(\frac{\partial k}{\partial \omega} \right)_{k_0}$$

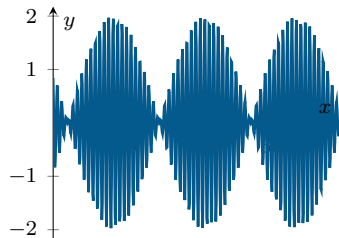
- On suppose la relation de dispersion $k = f(\omega)$ suffisamment régulière pour que $k_1 - k_2 = O(\omega_1 - \omega_2)$

$$y(x, t) = y_1(x, t) + y_2(x, t)$$

$$= 2y_0 \cos\left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{2} t - \frac{k_1 + k_2}{2} x\right) \cos\left(\frac{\omega_2 - \omega_1}{2} t - \frac{k_2 - k_1}{2} x\right)$$

- Signal résultant :

$$= 2y_0 \cos\left(\frac{\Delta\omega}{2} \left(t - \frac{x}{\left(\frac{\partial\omega}{\partial k}\right)_{k_0}}\right)\right) \cos\left(\omega \left(t - \frac{x}{\frac{\omega_0}{k_0}}\right)\right)$$



On observe :

- Une enveloppe : $\cos\left(\frac{\Delta\omega}{2} t - \frac{\Delta k}{2} x\right)$: traduisent à $v_g = \left(\frac{\partial\omega}{\partial k}\right)_{k_0}$
- Les sinusoïdes : $\cos(\omega_0 t - k_0 x)$: traduisent à $v_\varphi = \frac{\omega_0}{k_0}$

Démo

- La vitesse de **phase** est la vitesse propagation de signal sinusoïdal ω_0, k_0
Il n'est pas mesurable expérimentalement
- La vitesse de **groupe** représente la vitesse de déplacement du signal réel
- Δ La vitesse de groupe peut ne pas être définie si $\text{Im}(k) \neq 0$ et dépend de ω

Propriétés

Paquets d'ondes quasi monochromatiques

- On superpose une infinité d'ondes sinusoïdales dont les vecteurs d'ondes suivent une distribution rectangulaire

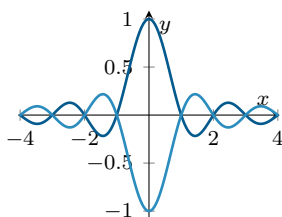
$$\begin{cases} A = y(x, t) \Delta k \\ A = \int y(k) dk \end{cases} \Rightarrow y(x, t) = \int_{k_0 - \frac{\Delta k}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} y_0 \cos(\omega(k)t - kx) \frac{dk}{\Delta k}$$

- $\omega(k) = \omega_0 + (k - k_0) \left(\frac{\partial \omega}{\partial k} \right)_{k_0} + o((k - k_0)^2)$ - On pose $\delta k = k - k_0$

$$y(x, t) = \int_{k_0 - \frac{\Delta k}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} y_0 \exp \left(j \left(\omega_0 t + \delta k \left(\frac{\partial \omega}{\partial k} \right)_{k_0} - kx \right) \right) \frac{dk}{\Delta k}$$

- Passage en complexes :

$$y(x, t) = y_0 \exp(j(\omega_0 t - k_0 x)) \operatorname{sinc} \left(\frac{\Delta k}{2} (x - v_g t) \right)$$



On observe :

- Enveloppe : $\operatorname{sinc} \left(\frac{\Delta k}{2} (x - v_g t) \right)$: translatent à $v_g = \left(\frac{\partial \omega}{\partial k} \right)_{k_0}$
- Les sinusoïdes : Δ Aucun sens ici *Infinités*

- On définit la largeur Δx du paquet d'ondes arbitrairement comme l'intervalle du lobe principal

$$\Delta x \Delta k \simeq 1$$



En considérant l'annulation de l'enveloppe

$$- \Delta t = \frac{\Delta x}{v_g} \Rightarrow \Delta t \Delta \omega \simeq 1 \quad \Delta \omega = v_g \Delta k$$

- Termes supplémentaires du DL : $\omega(k) = \omega_0 + (k - k_0) \left(\frac{\partial \omega}{\partial k} \right)_{k_0} + \sum_n \frac{1}{n!} (\delta k)^n \left(\frac{\partial^n \omega}{\partial k^n} \right)_{k_0}$

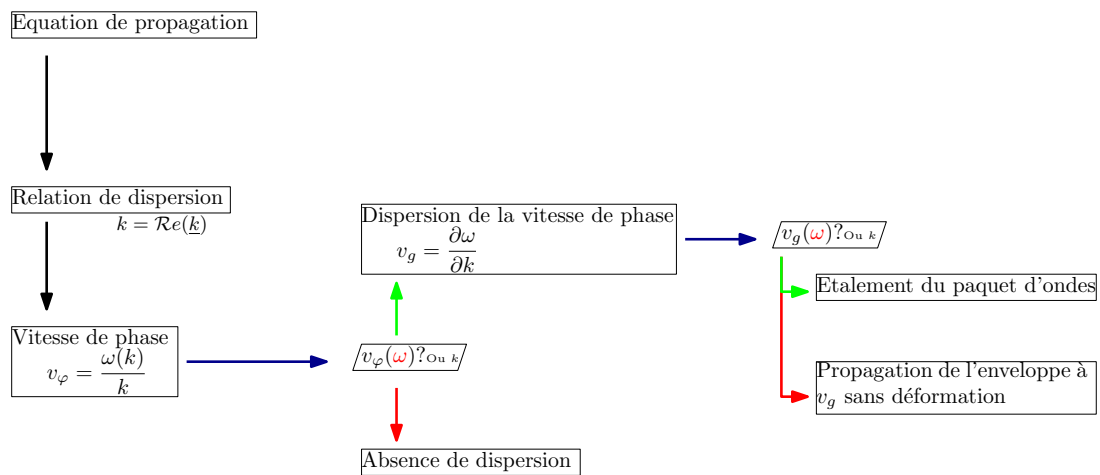
$$Env(x, t) = \int_{-\frac{\Delta k}{2}}^{\frac{\Delta k}{2}} e^{j(\delta k(v_g t - x))} e^{j \left(\sum_n \frac{(\delta k)^n}{n!} \left(\frac{\partial^n \omega}{\partial k^n} \right)_{k_0} \right) t} d(\delta k)$$

v_g dépend de k ou de $\omega \Rightarrow$ L'enveloppe dépend du temps et se déforme au cours de son déplacement
Il y a **dispersion de groupe**

$$\Delta v_g \simeq \frac{\partial v_g}{\partial t}$$

- On peut en déduire que $\Delta x(t) = \Delta x_{init} + \Delta v_g t$

Raisonner à partir de l'équation d'onde



1 Description de la diffusion à l'échelle microscopique

Démonstration

- Probabilité de présence à t entre x et $x + dx$: $dP = p(x, t)dx$
- $P(x, t + dt) = dP(x, t) \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) + dP(x - dx, t) \frac{dt}{2\tau} + dP(x + dx, t) \frac{dt}{2\tau}$ sans saut & $x + dx$ ou $x - dx$ et saut
- DL $\Rightarrow \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{(dx)^2}{\tau} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \rightarrow dx$ est une longueur caractéristique de l'échelle moléculaire : l_m

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$$

– Équation de la diffusion

– $D = \frac{l_m^2}{2\tau} \simeq l_m u^*$ est le coefficient de diffusion en m^2s^{-1}

Démonstration

- On pose $u = \frac{x}{2\sqrt{DT}} \rightarrow p(x, t) = f(u)$
- On injecte dans l'équation $\Rightarrow f''(u) + 2uf'(u) = 0 \Rightarrow f'(u) = Ae^{-u^2} \Rightarrow f(u) = A \int_0^u e^{-v^2} dv + B$

Propriétés

- On peut montrer que $p(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)$ est solution
- Le calcul des espérances $\int xp(x, t)dx$ donne : $\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sqrt{2\sqrt{2}\sqrt{DT}}$

2 Description de la diffusion à l'échelle macroscopique

Définition

Flux de particules

DEF: Le flux de particules est égal au nombre de particules qui traverse la surface orientée S par unité de temps dans le sens de la normal \vec{n}

- C'est donc un débit en particules. s^{-1}

⚠ Le flux de particules est une grandeur algébrique

Définition

Vecteur densité de particules

$$\delta^2 N = \vec{j}(P, t) \cdot \vec{n} dS dt$$

- $\delta^2 N$ est le nombre de particules traversant dS en dt
- $\vec{j}(P, t)$ est le vecteur densité de particules en $\text{pt.m}^{-2}\text{s}^{-1}$
- L'orientation de \vec{j} renseigne sur le sens effectif de transfert
Sa norme est lié au flux Débit de particules

$$d\phi = \frac{\delta N^2}{dt} = \vec{j}(P, t) \cdot \vec{n} dS$$

- $d\phi$ est le débit élémentaire à travers dS

$$\phi = \iint_S d\phi = \iint_{P \in S} \vec{j}(P, t) \cdot \vec{n} dS$$

- ϕ est le flux global à travers la surface

Cas d'une surface fermée

DEF: Une surface est fermée si il est nécessaire de la traverser pour arriver de l'autre côté

⚠ Par convention la normale est orientée vers l'extérieur de la surface fermée

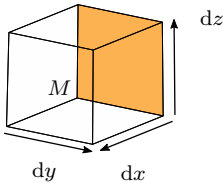
$$\phi_s = \oiint_{P \in S} \vec{j}(P, t) \cdot \vec{n}_{ext} dS$$

— ϕ_s est le flux sortant de la surface

En supposant la répartition uniforme sur la surface

Surface	Plan	Cylindre	Sphère
$\phi =$	$j(x, t)S$	$j(r, t)2\pi rh$	$j(r, t)4\pi r^2$

Opérateur divergence



$$\begin{aligned} \vec{j}(M, t) &= j_x(x, y, z, t)\vec{e}_x + j_y(x, y, z, t)\vec{e}_y + j_z(x, y, z, t)\vec{e}_z \\ d\phi_s &= \sum_{faces} \vec{j} \cdot \vec{n} dS = (j_x(x+dx, y, z, t) - j_x(x, y, z, t))dydz + \dots \\ d\phi_s &= \left(\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} \right) dx dy dz \end{aligned}$$

$$\text{div}(\vec{j}) = \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z}$$

- $\text{div}(\vec{j})$ est l'opérateur différentiel divergente
- C'est un opérateur linéaire de $\mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$
- C'est un flux par unité de volume : $\text{pt.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
- C'est une grandeur locale qui renseigne sur la tendance d'un champ de vecteur à converger en M

$$d\phi_s = \text{div}(\vec{j}) d\tau$$

Théorème de Green-Ostrogradski

$$d\phi_s = \iiint_{M \in V} \text{div} \vec{j}(M, t) d\tau = \oiint_{P \in S} \vec{j}(P, t) \cdot \vec{n}_{ext} dS$$

Bilan local de particules

- Exprimer $N(t)$ et sa variation $N(t+dt) - N(t)$
- Exprimer les termes d'échange en définissant le flux $\phi(t)$ de particules
- Exprimer les termes de création et de destruction
- Bilan : "Variation temporelle = Échange + Création"

Bilan de particules à une dimension

- $\delta N(x, t) = n(x, t)S dx$ est la densité de particules
- $d(\delta N) = \delta N(t+dt) - \delta N(t) = \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} S dx dt$
- $\delta N_e = \phi(x, t)dt - \phi(x+dx)dt = -\frac{\partial \phi}{\partial x} dx dt$
- $\delta N_c = \sigma(x, t)S dx dt$ est le nombre de particules créées par unité de temps et de volume

Démonstration

$$- d(\delta N) = \delta N_e + \delta N_c \Rightarrow S dx dt \left(\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{S} \frac{\partial \phi}{\partial x} - \sigma \right) = 0$$

Or $\phi = S j_x(x, t)$ Calcul de flux

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x, t) + \text{div}(\vec{j})(x, t) = \sigma(x, t)$$

- Si $\sigma(x, t) = 0$ le flux se conserve

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}(\vec{j}) = 0 \text{ Équation locale de conservation de la matière}$$

⚠

Faire intervenir ϕ plutôt que jS

Régime stationnaire

- On dit qu'on est en régime stationnaire lorsque la densité de particules $n(M, t)$ et le vecteur densité de courant de particules $\vec{j}(M, t)$ ne varient pas dans le temps en tout point de M
- Conséquences : $d(\delta N) = 0 \Rightarrow \Delta$ Inutile de l'exprimer

$$\text{div}(\vec{j})(M, t) = 0$$

- $\vec{j}(M, t)$ est à flux conservatif

$$\Delta \left| \iiint_{M \in V} \text{div}(\vec{j})(M, t) d\tau = \oint_{P \in S} \vec{j}(P, t) \cdot \vec{n}_{ext} dS = 0 \right.$$

Définition



Régime stationnaire \Rightarrow Flux conservatif \Rightarrow Calculs de \vec{j} simplifiés

3 Équation de la diffusion

⚠

La diffusion est souvent en compétition avec les phénomènes de convection *Bien plus importants*

A l'équilibre thermodynamique $n(M, t)$ est uniforme et stationnaire

Le système réagit aux disparités locales en transportant les particules pour rétablir l'uniformité

On suppose que cette réponse est linéaire $\text{Excitation} \leftrightarrow \text{Réponse par une équation différentielle}$:

$$\begin{cases} \text{Excitation : } \overrightarrow{\text{grad}} n \\ \text{Réponse : } \vec{j}(M, t) \end{cases}$$

Démonstration

Loi empirique de Fick

$$\vec{j}(M, t) = -D \overrightarrow{\text{grad}} n(M, t)$$

- D , le coefficient de diffusion est **toujours** en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- On suppose la réponse instantanée
- Signe : Loi de modulation $\vec{j}(M, t)$ rétablit l'équilibre

Théorème

Remarque

Coefficient de diffusion

- Par identification avec l'approche statistique : $D \simeq \frac{1}{3} u^* l$

On définit le nombre de particules dans un tronçon $[x-l, x+l]$ comme celle de deux cases \rightarrow DL

Gaz Parfait	$10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Soluté dans l'eau liquide	$10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Impureté dans un solide	$10^{-20} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Equation de la diffusion Cas unidimensionnel

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j_x}{\partial x} = 0_{\text{Bilan}} \\ j_x = -D \frac{\partial n}{\partial x} \text{ Fick} \end{cases}$$

Équation de la diffusion

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n$$

- $\Delta n = \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}$ le laplacien
 - Δ Valable uniquement en cartésien
 - Équation linéaire Superposition & Fourier
 - Équation invariante par renversement de temps Irréversibilité
- $$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}(\vec{j}) = 0_{\text{Bilan}} \\ \vec{j} = -D \overrightarrow{\text{grad}} n_{\text{Fick}} \end{cases}$$

Unicité de la solution de l'équation de diffusion

En fixant toutes les conditions et aux limites, la solution du problème de Cauchy est **unique**

Différentes conditions aux limites

- Dirichlet : $n(M, t)$ fixé en tout point de la frontière
- Neumann : $\vec{j}(M, t) \cdot \vec{n}$ fixé en tout point de la frontière

Frontière imperméable : $\vec{j}(M, t) \cdot \vec{n} = 0$

Par analogie avec la loi d'Ohm : $\phi_{1 \rightarrow 2} = jS = -D \frac{\partial n}{\partial x} S = \frac{DS}{L} (n_1 - n_2) \leftrightarrow I_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{R} (V_1 - V_2)$

On définit une résistance Δ En $\text{s} \cdot \text{m}^{-3}$

ARQS

CONDITION D'ARQS

$$\tau \gg \frac{L^2}{D}$$

- L est une longueur caractéristique
- τ est un temps caractéristique de n_1 et n_2

- Dans l'ARQS la dépendance spatiale de $n(x, t)$ est la même qu'en régime stationnaire
 $\Rightarrow \Delta n = 0_{\text{Laplacien}}$

Établir l'équation différentielle

- Calcul de flux
- Bilan de particules
- Combinaison avec la loi de Fick \Rightarrow Equation différentielle

Conservation du flux en régime permanent

- Calcul du flux
- Loi de Fick \Rightarrow Equation différentielle \Rightarrow Intégration



Ne pas décomposer le Laplacien \Rightarrow Intégrer étape par étape

1 Différents modes de transferts thermiques

Propriétés

- **Conduction**
 - Transfert dans un milieu matériel thermiquement inhomogène
 - S'effectue de proche en proche au gré des collisions *D'agitation thermique différente*
 - S'effectue dans le sens opposé au gradient de température
- **Convection**
 - Transport d'énergie lié à un transfert de masse observable à l'échelle macroscopique
- **Rayonnement**
 - Transport d'énergie associé à la propagation d'une onde électromagnétique
 - Ne nécessite pas de support matériel

2 Bilan d'énergie interne

Définition

$$\delta^2 Q = d\phi_{th} dt$$

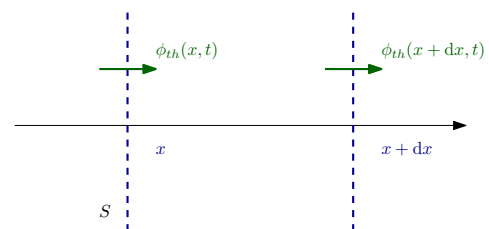
$$d\phi_{th} = \vec{j}_{th}(P, t) \vec{n} dS$$

- $d\phi_{th}$, le flux thermique à travers dS orientée selon \vec{n} en W
- $\delta^2 Q$ le transfert thermique en J

- \vec{j}_{th} est le vecteur densité de courant d'énergie *Algébrique*
- D'où $\phi_{th} = \iint_{P \in S} \vec{j}_{th}(P, t) \vec{n} dS$

Bilan d'énergie unidimensionnel

On considère une tranche matérielle entre x et $x + dx$



- Expression de la variation d'énergie interne

$$\delta U(t) = u(x, t) S dx \rho$$

$$\delta U(t + dt) = u(x, t + dt) S dx \rho$$

$$d(\delta U) = dt \frac{\partial u}{\partial t} S dx \rho$$

$$c_V = \frac{\partial u}{\partial T} \Rightarrow d(\delta U) = c_V \frac{\partial T}{\partial t} \rho S dx dt$$

- Calcul du flux : $\phi_{th}(x, t) = \iint_{P \in S} \vec{j}_{th}(P, t) \vec{e}_x dS = j_{thx}(x, t) S$

- Expression du transfert thermique reçu : $\delta Q = \phi(x, t) dt - \phi(x + dx) dt = -\frac{\partial \phi_{th}}{\partial x} dx dt \triangleq$ Garder ϕ_{th}

- Expression de l'énergie interne produite : $\delta U_c = p_{vol}(x, t) S dx dt$

- Bilan $d(\delta U) = \delta Q + \delta W + \delta U_c$
- $$\rho c_V \frac{\partial T}{\partial t}(x, t) = -\frac{1}{S} \frac{\partial \phi_{th}}{\partial x} + p_{vol}(x, t)$$
- Puis remplacer ϕ_{th} par sa valeur

Démonstration

Bilan sur un volume *Indéformable fixe* délimité par une surface fermée

- Expression de la variation d'énergie interne

$$- \delta U(t) = \iiint_{M \in V} u(M, t) \rho d\tau$$

$$- \delta U(t + dt) = \iiint_{M \in V} u(M, t + dt) \rho d\tau$$

$$- d(\delta U) = dt \iiint_{M \in V} \frac{\partial U}{\partial t} \rho d\tau = dt \iiint_{M \in V} \rho c_V \frac{\partial T}{\partial t} d\tau$$

- Calcul du flux : $\phi_{th} = \oint_{P \in S} \vec{j}_{th}(P, t) \cdot \vec{n}_{ext} dS$

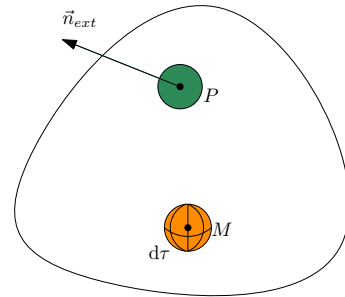
- Expression du transfert thermique reçu :

$$\delta Q = -\phi_{th} dt = -dt \oint_{P \in S} \vec{j}_{th} \cdot \vec{n}_{ext} dS = -dt \iiint_{M \in V} \text{div} \vec{j}_{th}(P, t) d\tau_{G.O.}$$

- Expression de l'énergie interne produite : $\delta U_c = dt \iiint_{M \in V} p_{vol}(M, t) d\tau$

- Bilan $d(\delta U) = \delta Q + \delta W + \delta U_c$

$$\rho c_V \frac{\partial T}{\partial t}(M, t) + \text{div} \vec{j}_{th}(M, t) = p_{vol}(x, t)$$



3 Équation de la diffusion

Loi de Fourier

$$\vec{j}_{th} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$$

- Analogue à la loi de Fick
- λ la conductivité thermique en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Cuivre	$\lambda = 390 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Verre	$\lambda = 0.8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Eau liquide	$\lambda = 0.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Air	$\lambda = 2 \times 10^{-2} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Équation de la chaleur

$$\frac{\partial T}{\partial t}(M, t) = D_{th} \Delta T(M, t)$$

- $D_{th} = \frac{\lambda}{\rho C_V}$
- À une dimension $\frac{\partial T}{\partial t}(M, t) = D_{th} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x, t)$
- Équation linéaire \Rightarrow Superposition et Décomposition de Fourier
- Invariante par renversement du temps \Rightarrow Phénomène irréversible
- Conditions initiales et aux limites \Rightarrow Solution unique

$$\Delta \left\{ \begin{array}{l} \rho c_V \frac{\partial T}{\partial t}(M, t) + \text{div} \vec{j}_{th}(M, t) = p_{vol}(M, t) = 0 \\ \vec{j}_{th} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T(M, t) \end{array} \right. \Rightarrow \rho c_V \frac{\partial T}{\partial t}(M, t) = \lambda \text{div} (\overrightarrow{\text{grad}} T(M, t)) = \lambda \Delta T(M, t)$$

Conditions aux limites

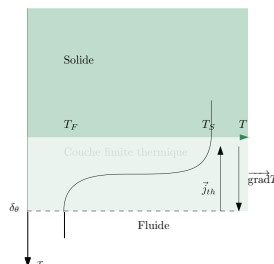
- Continuité du champ de température
- Continuité du flux thermique
 - Milieu 2 isolant $\lambda_2 \rightarrow 0 \Rightarrow$ Interface adiabatique $\Rightarrow \vec{j}_{th}(P, t) \cdot \vec{n}_{1 \rightarrow 2} = 0$
 - Milieu 2 conducteur parfait $\lambda_2 \rightarrow +\infty \Rightarrow T_2$ uniforme $\Rightarrow T_1(P, t) = T_2(P)$ sur la frontière

Flux conducto-convectif à une paroi

- Dans le solide, l'énergie est transférée par conduction
- Dans le fluide les transports conductifs et convectifs sont couplés
- À la frontière il existe une mince couche de fluide : la couche limite thermique d'épaisseur δ_θ où la température varie rapidement

$$\vec{j}_{th} = -\lambda_F \frac{T_F - T_S}{\delta_\theta} \vec{e}_x \text{ Approché}$$

$$\phi_{th} = -\frac{\lambda_F S}{\delta_\theta} (T_F - T_S)$$



LOI PHÉNOMÉNOLOGIQUE DE NEWTON

$$\phi_{th} = kS(T_S - T_F)$$

- k est le coefficient d'échange en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$

💡 Utiliser le cas "Solide plus chaud" pour trouver le signe

- On peut alors écrire la continuité du flux à l'interface

Solution dans le cas de l'ARQS

- $\text{div} \vec{j}_{th} = 0 \Leftrightarrow \vec{j}_{th}$ est à flux conservatif

$$\oint_{P \in S} \vec{j}_{th}(P, t) \cdot \vec{n}_{ext} dS = 0$$

Bilan entropique local

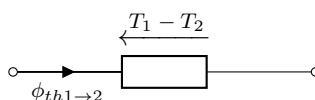
- Calcul de la variation temporelle de l'entropie sur la tranche
- Calcul de l'entropie échangée par la tranche avec son milieu extérieur
- Expression de l'entropie créée par la tranche $Bilan$

💡 Un état d'équilibre thermodynamique est un état stationnaire où l'entropie créée par unité de temps est nulle dans le système considéré

Notion de résistance thermique

$$R_{th} = \frac{T_1 - T_2}{\phi_{th1 \rightarrow 2}}$$

$$\vec{j}_{th} = -\lambda \vec{\text{grad}} T \leftrightarrow \vec{i} = -\gamma \vec{\text{grad}} V$$



- Série : Même flux
- Parallèle : Même différence de température

Condition d'ARQS

En régime quasistationnaire, le champ de température garde la même dépendance vis-à-vis des variables spatiales qu'en régime quasistationnaire si :

$$\tau \gg \frac{L^2}{D_{th}}$$

- τ est le temps d'évolution caractéristique du champ de température
- L est une échelle spatiale caractéristique

Théorème

Loi du rayonnement de Planck

$$u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^2}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$$

- $u(\nu)$ est la densité spectrale d'énergie en Jm^{-3}
- L'énergie rayonnée dans $[\nu, \nu + d\nu]$: $dE = u(\nu)V d\nu$

Théorème

Loi de Stefan-Boltzmann

$$\mathcal{P} = \frac{dE}{dt} = \sigma S T^4$$

- \mathcal{P} est la puissance émise par unité de surface par un corps en équilibre thermodynamique
- $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ la constante de Stefan Boltzmann



- Nombre moyen de photons par unité de volume : $dn = \frac{u(\nu)}{h\nu} d\nu$
- On en déduit le nombre moyen de photons dans la cavité par intégration
- On en déduit l'énergie moyenne de chaque photon
- L'énergie traversant l'orifice pendant dt est donc $dE = \frac{1}{6} \frac{N}{V} S c dt \langle E \rangle_{\frac{1}{4}}$ en réalité

Théorème

Loi du déplacement de Wien

$$\lambda_m T = 2,898 \times 10^{-3} \text{m.K}$$

- On change de variable : $\lambda = \frac{c}{\nu}$ en conservant l'énergie par unité de volume entre ν et $\nu + d\nu$ et λ et $\lambda + d\lambda$
- On a donc $u_\nu |d\nu| = u_\lambda |d\lambda|$



- | | |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Photosphère | $T = 5800\text{K} \Rightarrow \lambda_m = 500\text{nm}_{\text{vert}}$ |
| Homme | $T = 37^\circ \Rightarrow \lambda_m = 9.4\mu\text{m}_{\text{IR}}$ |

“ Bilan radiatif : Premier principe pour établir une relation entre $\mathcal{P}_{\text{re\c{c}ue}}$ et $\mathcal{P}_{\text{émise}}$

1 Différentes échelles d'études

Échelle microscopique

- Taille des molécules ou atomes
- Distance moyenne : $\frac{4}{3}\pi\bar{d}^3 n = 1 \Rightarrow \bar{d} \simeq n^{-\frac{1}{3}}$
- Libre parcours moyen : $\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$

Définition

Échelle macroscopique

Taille du système étudié

Définition

Échelle mésoscopique

- $l \ll d \ll L$

$$\text{Masse } m = \sum_{i=1}^N m_i$$

$$\text{Vitesse } \vec{v}_{\mathcal{R}}(M, t) = \frac{\vec{p}_{\mathcal{R}}(M, t)}{m} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i}{m}$$

DEF: Le volume mésoscopique est appelé particule de fluide et garde une masse constante

- **Approximation des milieux continus** : Possibilité de définir une échelle mésoscopique
Le milieu est alors qualifié de continu

Définition

2 Champ de vitesse dans un fluide en écoulement

Description eulerienne

- Toutes les grandeurs physiques sont données en un **point fixe** de l'espace
- On s'intéresse alors à la **succession de particules** coïncidentes en un point aux différents instants
- Le champ de vitesse eulerien est noté $\vec{v}(\vec{r}, t)$ Les coordonnées et t sont **indépendantes**

Définition

Lignes et tubes de courant

DEF: Les lignes de champ sont les lignes du champ de vitesse eulérien

Elles sont tangentes au vecteur vitesse local en chaque point à un instant t

- Mathématiquement on a donc $d\vec{l} \wedge \vec{v}(\vec{r}, t) = \vec{0}$

⚠ Trajectoires des particules de fluides \neq Lignes de courant *Sauf si écoulement indépendant de t*

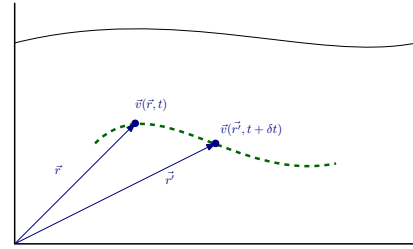
- Deux lignes de courant ne peuvent se croiser qu'en un point où la vitesse est nulle : **point d'arrêt**
- Les lignes de courant ne sont pas invariantes par changement de référentiel

DEF: Les tubes de courant sont l'ensemble des lignes de courant s'appuyant sur un contour fermé

Définition

Dérivée particulaire

$$\begin{aligned}
 - d\vec{v} &= \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} dt + \frac{\partial \vec{v}}{\partial x} dx + \frac{\partial \vec{v}}{\partial y} dy + \frac{\partial \vec{v}}{\partial z} dz \\
 - \frac{d\vec{v}}{dt} &= \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{v}}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial \vec{v}}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial \vec{v}}{\partial z} \frac{dz}{dt} \\
 - \frac{d\vec{v}}{dt} &= \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{v}}{\partial x} v_x + \frac{\partial \vec{v}}{\partial y} v_y + \frac{\partial \vec{v}}{\partial z} v_z
 \end{aligned}$$

Formule de la dérivation particulaire

$$\vec{a}(M, t) = \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v}$$

- $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t}$ est l'accélération locale
- $(\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v}$ est l'accélération convective Exploration du champ
- On note $\frac{D\vec{v}}{Dt}$

- On peut transformer en $\vec{a}(\vec{r}, t) = \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{v^2}{2} \right) + (\text{rot } \vec{v} \wedge \vec{v})$
- L'accélération convective est un terme non linéaire valable en tout système de coordonnées



Dans l'écriture de $(\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v}$ toujours garder les vecteurs unitaires pour ne pas se tromper

3 Conservation de la masse

Débit de masse

$$D_m = \iint_{P \in S} \vec{j}_m(P, t) \cdot \vec{n} dS$$

- Où $\vec{j}_m(M, t) = \mu(M, t) \vec{v}(M, t)$ est le vecteur densité de courant de masse en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

Δ $d^2m = \mu(M, t) \vec{v}(M, t) \cdot \vec{n} dt dS$ Masse traversant la surface : $\mu \times \text{Volume}$

Débit de volume

$$D_V = \iint_{P \in S} \vec{v}(P, t) \cdot \vec{n} dS$$

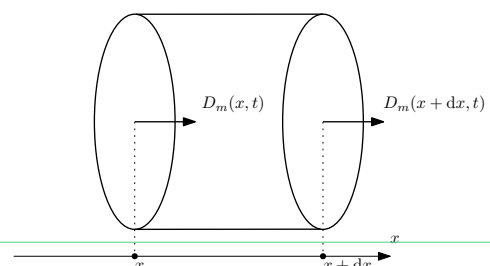
$$\Delta d^2V = \vec{v}(M, t) \cdot \vec{dS}_M dt$$



Aucune relation entre débit de volume et de masse sauf si μ uniforme sur la surface $D_m = \mu D_V$

Conservation de la masse : cas unidimensionnel

On considère une tranche matérielle entre x et $x + dx$



- Expression de la variation de masse
 - $\delta m(x, t) = \mu(x, t) S dx$
 - $\delta m(x, t + dt) = \mu(x, t + dt) S dx$
 - Calcul de la masse échangée : $\delta m_e = D_m(x, t) dt - D_m(x + dx, t) dt = -\frac{\partial D_m}{\partial x} dx dt$
 - Calcul du débit de masse $D_m = \iint_{P \in S} \vec{j}_m(x, t) \cdot \vec{e}_x dS = j_m(x, t) S$
 - Bilan $d(\delta m) = \delta m_e$
- $$- d(\delta m) = dx dt S \frac{\partial \mu}{\partial t}$$
- $$\frac{\partial \mu}{\partial t} + \frac{1}{S} \frac{\partial D_m}{\partial x} = 0$$
- Puis remplacer D_m par sa valeur

Équation de conservation de la masse

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

- Ou $\frac{\partial \mu}{\partial t} + \operatorname{div}(\mu \vec{v}) = 0$
- Cas unidimensionnel : $\frac{\partial \mu}{\partial t} + \frac{\partial j_x}{\partial x} = 0$

$$\frac{D\mu}{Dt} + \mu \operatorname{div} \vec{v} = 0$$

$$\operatorname{div}(\mu \vec{v}) = \mu \operatorname{div}(\vec{v}) + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} \mu \quad \text{Mémoriser : } (uv)' = u'v + uv'$$

$$\Delta \text{ D'où } \frac{\partial \mu}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}) \mu + \mu \operatorname{div} \vec{v} = 0$$



$$\frac{d\mu}{\mu} = \frac{dV}{V} \Rightarrow -\frac{1}{\mu} \frac{D\mu}{Dt} dt = \frac{dV}{V} \Rightarrow \operatorname{div} \vec{v} = \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}$$

La divergence du champ de vitesse est égale au taux de variation du volume d'une particule mesurée par un observateur à bord de la particule

Écoulement stationnaire

DEF: Un écoulement est stationnaire si tous les champs v, P, μ, T sont indépendants du temps

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = 0 \Rightarrow \operatorname{div}(\mu \vec{v}) = 0$$

- $D_m = \iint_{P \in S} \vec{j}_m(P, t) \cdot \vec{n} dS = 0 \Rightarrow$ Il y a conservation du débit de masse
- Δ Le caractère stationnaire dépend du référentiel choisi Sillage d'un bateau

Écoulement incompressible

DEF: Toute particule de fluide garde un volume invariable au cours de son mouvement

$$\frac{D\mu}{Dt} = 0 \Rightarrow \operatorname{div}(\vec{v}) = 0$$

- Dans un écoulement incompressible il y a conservation du débit volumique

$$\Delta \left| \iiint_V \operatorname{div} \vec{v} d\tau = \iint_S \vec{v} \cdot \vec{n}_{ext} dS = 0 \text{ et } \operatorname{div} \vec{v} = 0 \text{ car } \frac{D\mu}{Dt} = 0 \right.$$

- Δ Écoulement incompressible \neq Fluide incompressible
Mais Fluide incompressible \Rightarrow Écoulement incompressible
- Le caractère incompressible ne dépend pas du référentiel
- Condition pour considérer un fluide comme incompressible

$$\frac{U^2}{c^2} \ll 1$$

- U est la vitesse d'écoulement
- c est la vitesse de propagation des ondes sonores dans le fluide

⚠ Une surface fermée limite un volume d'un fluide et non un volume de mélange

⚠ $\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\varphi$ sont indépendants du temps en description eulerienne

4 Conditions aux limites cinématiques

Propriétés

Paroi fixe

- $\vec{j}_m(P \in \text{Paroi}, t) \cdot \vec{dS}_M = 0$ en tout point de la paroi
- On a alors aussi $\vec{v}(P, t) \cdot \vec{n} = 0$

Propriétés

Paroi mobile ou déformable

- $(\vec{v}(P, t) - \vec{v}_{\text{Paroi}}) \cdot \vec{n} = 0 \Rightarrow \vec{v}(P, t) \cdot \vec{n} = \vec{v}_{\text{paroi}} \cdot \vec{n}$
- ⚠ En se plaçant dans le référentiel lié à la paroi

Propriétés

Fluides non miscibles

- $\vec{v}_1(P, t) \cdot \vec{n}_{1 \rightarrow 2} = \vec{v}_2(P, t) \cdot \vec{n}_{1 \rightarrow 2} = \vec{v}_{\text{interface}}(P, t) \cdot \vec{n}_{1 \rightarrow 2}$

Propriétés

Loin d'un obstacle

- Un obstacle de taille L ne perturbe l'écoulement que sur une distance finie $\approx L$

5 Écoulement tourbillonnaire

Écoulement tourbillonnaire

$$dC = \vec{v}(M, t) \cdot \vec{dl}$$

- C est la circulation du champ de vitesse le long de Γ_{AB}
- On cumule les vitesses tangentielles parcourues

$$dC = (\vec{\text{rot}} \vec{v}) \cdot \vec{n} dS$$

⚠ On considère un contour élémentaire autour duquel on calcule la circulation

$$\vec{\text{rot}} \vec{v} = \vec{\nabla} \wedge \vec{v}$$

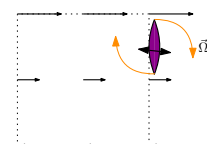
$$-\vec{\text{rot}} \vec{v} = \begin{vmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ v_x & v_y & v_z \end{vmatrix}$$

⚠ N'utiliser qu'en coordonnées cartésiennes

- L'écoulement est alors de cisaillement \Rightarrow Caractère tourbillonnaire

$$\vec{\Omega} = \frac{1}{2} \vec{\text{rot}} \vec{v}$$

- $\vec{\Omega}$ est la vitesse de rotation



Propriétés

$$\vec{\omega} = \overrightarrow{\text{rot}} \vec{v}$$

$$\text{div}(\overrightarrow{\text{rot}} \vec{v}) = 0$$



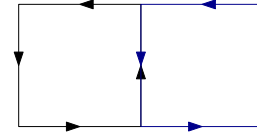
- $\vec{\omega}$ est appelé vorticité
- $\vec{\omega}$ comme $\vec{\Omega}$ traduisent la tendance de l'écoulement à tourner

- $\overrightarrow{\text{rot}} \vec{v}$ est à flux conservatif
- D'où $\oint_S (\overrightarrow{\text{rot}} \vec{v}) \cdot \vec{n}_{ext} dS = 0$
- Par Green Ostrogradski $\iiint_V \text{div}(\overrightarrow{\text{rot}} \vec{v}) d\tau = 0, \forall V$

Théorème de Stokes

Pour toute surface s'appuyant sur un même contour Γ

$$\iint_{P \in S} (\overrightarrow{\text{rot}} \vec{v}) \cdot \vec{n} dS = \oint_{M \in \Gamma} \vec{v}(M, t) \cdot d\vec{l}$$



Écoulement tourbillonnaire et incompressible

- Un plan de symétrie est un plan laissant $\vec{\Omega}$ inchangé $\Rightarrow \vec{v}$ est \perp à ce plan
- Un plan d'antisymétrie transforme $\vec{\Omega}$ en son opposé $\Rightarrow \vec{v}$ est contenu dans ce plan



- Symétries des sources d'écoulement \Rightarrow Plans contenant la vitesse
- Invariance des sources d'écoulement \Rightarrow Variables dont ne dépend pas la vitesse

Étude d'un écoulement tourbillonnaire

- Analyse des symétries et des invariances pour simplifier l'expression de \vec{v}
- Détermination de la circulation du champ de vitesse le long d'un contour choisi s'appuyant sur les lignes de courant
- Détermination du flux du vecteur tourbillon en choisissant une surface S s'appuyant sur le contour
 \Rightarrow La normale à la surface \vec{n} est alors fixée
- Application du théorème de Stokes

Écoulement irrotationnel

DEF: Un écoulement est irrotationnel $\Leftrightarrow \forall M, \overrightarrow{\text{rot}} \vec{v}(M, t) = \vec{0}$

$$\vec{v} = \overrightarrow{\text{grad}} \phi$$

- ϕ est appelée potentiel des vitesses en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- \vec{v} est alors orienté dans le sens des ϕ croissants
- ϕ est défini à une fonction du temps près

Défini car $\overrightarrow{\text{rot}} \vec{v} = 0$

- Le caractère irrotationnel dépend du référentiel
- Écoulement incompressible, stationnaire et irrotationnel \Rightarrow Écoulement de viscosité négligeable

Étude d'un écoulement irrotationnel

- Analyse des symétries et invariances pour simplifier l'expression de \vec{v}
- $\begin{cases} \vec{v} = \overrightarrow{\text{grad}} \phi(M) \\ \text{div} \vec{v}(M) = 0 \end{cases} \Rightarrow \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}} \phi(M)) = 0 \Leftrightarrow \Delta \phi = 0$
- Détermination des conditions aux limites
- Résolution
 - Combinaison de solutions de l'équation connues *Cf Électromagnétisme*
 - On pose une forme de solution adéquate *Cf Découplément des variables - Parité - Périodicité*
- Détermination des variables d'intégration avec les conditions aux limites



Au dénominateur du gradient il y a les déplacements élémentaires $dr - r d\theta - r \sin(\theta) d\phi$

1 Catalogue

Actions à distance - Forces volumiques

DEF: Les actions à distance agissent identiquement sur tous les constituants $\Rightarrow \propto V$

Définition

$$d\vec{F}(M, t) = \vec{f}(M, t)d\tau$$

- \vec{f} est le champ de force volumique
- $d\tau$ est le volume élémentaire de la particule

Exemple

Force	Expression
Attraction gravitationnelle	$\vec{f}(M, t) = \mu(M, t)\vec{\mathcal{G}}(M)$
Poids	$\vec{f}(M, t) = \mu(M, t)\vec{g}(M, t)$
Inertie d'entraînement	$\vec{f}(M, t) = -\mu(M, t)\vec{a}_e(M, t)$
Inertie de Coriolis	$\vec{f}(M, t) = -2\mu(M, t)\vec{\Omega}_{\mathcal{R}'/\mathcal{R}} \wedge \vec{v}_{\mathcal{R}'}$
Électromagnétique	$\vec{f}(M, t) = \rho \left(\vec{E}(M, t) + \vec{v}(M, t) \wedge \vec{B}(M, t) \right)$

Actions de contact - Forces surfaciques

DEF: Interactions se manifestant à la surface de deux particules $\Rightarrow \propto dS_{\text{Surface de contact}}$

Définition

$$d\vec{F}_{ext \rightarrow int}(M, t) = \vec{\tau}_n(M, t) + \vec{\tau}_t(M, t)dS_n$$

- $\vec{\tau}_n$ est appelée contrainte normale
- $\vec{\tau}_t$ est appelée contrainte tangentielle

Forces de pression

$$d\vec{F}_p = \vec{\tau}_n(M, t)dS = -p(M, t)\vec{n}dS$$

- $d\vec{F}_p$ est orthogonale à la surface, orientée vers l'extérieur
- $p(M, t)$ s'exprime en $\text{Pa} = \text{N.m}^{-2}$

$$\vec{F}_p = - \iint_{M \in S} p(M, t)\vec{n}dS$$

- \vec{F}_p est la résultante des forces de pression
- $\vec{F}_p = - \oint_{M \in S} p(M, t)\vec{n}_{ext}dS$ pour une surface fermée

– Dans le cas d'une pression uniforme s'exerçant sur une surface fermée, $\vec{F}_p = \vec{0}$

$$\vec{F}_p \cdot \vec{e}_x = -\vec{e}_x \cdot \oint_S p_0 \vec{n}_{ext} dS = \iiint_{M \in V} \text{div}(p_0 \vec{e}_x) d\tau = - \iiint_{M \in V} \frac{\partial p_0}{\partial x} d\tau = 0$$

Définition

$$d\vec{F}_p(M, t) = -\vec{\text{grad}} p(M, t)d\tau$$

- Bilan des pressions qui s'exercent sur un cube de fluide
- $d\vec{F}_p = \sum_{\text{faces}} d\vec{F}_i$

ÉQUIVALENT VOLUMIQUE DES FORCES DE PRESSION

$$\vec{f}_p(M, t) = \frac{d\vec{F}_p}{d\tau} = -\text{grad } p(M, t)$$



Car la résultante précédente est proportionnelle au volume

Loi de Newton

Dans un écoulement de cisaillement $\vec{v}(M, t) = v_x(y, t)\vec{u}_x$ d'un fluide newtonien

$$d\vec{F}_t(y, t) = \eta \frac{\partial v_x}{\partial y} dS \vec{u}_x$$

- $d\vec{F}_t$ est la force de viscosité de cisaillement
- Δ Cisaillement : Couche supérieure \rightarrow Couche inférieure
- η est la viscosité dynamique en $\text{Pl}_{\text{Poiseuille}}$

- Le cisaillement est orthogonal à sa vitesse



Air	$\eta = 1,8 \times 10^{-5} \text{Pl}$
Eau	$\eta = 1,0 \times 10^{-3} \text{Pl}$
Huile d'olive extra vierge	$\eta = 0,1 \text{Pl}$
Glycérol	$\eta = 1,5 \text{Pl}$
Miel	$\eta = 10 \text{Pl}$

Forces de cisaillement

- La viscosité d'un fluide newtonien est une constante Δ Ce n'est pas le cas de tous les fluides

$$d\vec{F}_t = \eta \Delta \vec{v}(M, t) d\tau$$

- $d\vec{F}_t$ est la résultante des forces de viscosité de cisaillement dans un écoulement **incompressible** d'un fluide **newtonien**



Bilan des forces de cisaillements sur un cube
 $d\vec{F}_t = \sum_{\text{faces}} d\vec{F}_i$

ÉQUIVALENT VOLUMIQUE DES FORCES DE CISAILLEMENT

$$\vec{f}_{\text{visc}}(M, t) = \eta \Delta \vec{v}(M, t)$$

- \vec{f}_{visc} est l'équivalent volumique des forces de cisaillement

“ L'hypothèse de l'écoulement incompressible est nécessaire pour exprimer la force tangentielle

Équation du mouvement

- $\mu d\tau a_x(x, y, z, t) = -\frac{\partial p}{\partial x} d\tau + \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} d\tau$
- On utilise la dérivée particulaire : $\mu d\tau \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} \right) = \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} d\tau$ Pression ne dépend pas de x

$$\frac{\partial p_x(y, t)}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 p_x}{\partial y^2}$$

- $p_x = \mu v_x(y, t)$ est la quantité de mouvement par unité de volume en projection sur \vec{e}_x
- $\nu = \frac{\eta}{\mu}$ est la viscosité cinématique
- Analogie avec les phénomènes diffusifs

$$\frac{\partial \vec{\omega}}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 \vec{\omega}}{\partial y^2}$$

- La vorticité vérifie la même équation aux dérivées partielles que p_x
- $\vec{\omega} = \text{rot } \vec{v}(M, t) = -\frac{\partial v_x(y, t)}{\partial y} \vec{e}_z$

- La viscosité de cisaillement engendre un transport diffusif de la quantité de mouvement dans la direction transverse à l'écoulement

2 Équation de Navier Stokes

- On applique le PFD à une particule de fluide dans le cas d'un écoulement incompressible

$$(\mu(M, t) d\tau) \frac{D\vec{v}(M, t)}{Dt} = -\overrightarrow{\text{grad}} p(M, t) d\tau + \eta \Delta \vec{v}(M, t) d\tau + \vec{f}_{vol}(M, t) d\tau$$

Équation de Navier Stokes

$$\mu \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \mu (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v} = \overrightarrow{f}_{vol} - \overrightarrow{\text{grad}} p + \eta \Delta \vec{v}$$

$$\mu \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \overrightarrow{\text{grad}} \frac{v^2}{2} + (\text{rot } \vec{v} \wedge \vec{v}) \right) = -\overrightarrow{\text{grad}} p + \overrightarrow{f}_{vol} + \eta \Delta \vec{v}$$

- Une particule contribue au déplacement de quantité de mouvement par un transport convectif

Nombre de Reynolds

On cherche à évaluer l'importance relative de la convection et de la diffusion dans le transport de p_x

$$\mathcal{R}_e = \frac{\text{Convection}}{\text{Diffusion}} = \frac{\mu U L}{\eta} = \frac{U L}{\nu}$$

- U est une vitesse caractéristique
- L est une longueur caractéristique

$$j_{p_x \text{ diff}} = \nu \frac{\partial p_x}{\partial y} \sim \nu \frac{\mu V}{L}$$

$$j_{p_x} = \mu v_x v_x \sim \mu \vec{v}^2$$

Se retrouve avec des ordres de grandeur sur l'équivalent

- $\mathcal{R}_e \ll 1$: La diffusion visqueuse joue un rôle prépondérant
- $\mathcal{R}_e \gg 1$: Le transport convectif joue un rôle prépondérant

On transforme Navier Stokes sous forme adimensionnée

$$\frac{\mu U L}{\eta} \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \frac{\mu U L}{\eta} (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v} = -\overrightarrow{\text{grad}} \frac{L p}{q U} + \Delta \vec{v}$$

$$\mathcal{R}_e = \frac{\text{Convection}}{\text{Diffusion}} \sim \frac{\| \mu (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v} \|}{\| \eta \Delta \vec{v} \|}$$

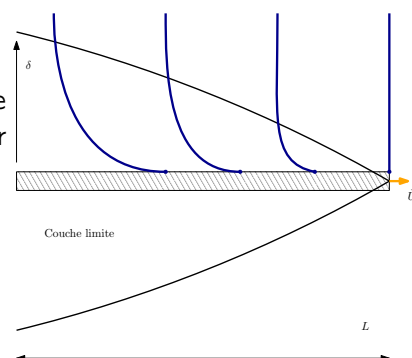
- \mathcal{R}_e détermine l'ordre de grandeur relatif des termes de diffusion et de convection

Couche limite

DEF: La couche limite est la région de l'écoulement au voisinage d'une paroi où la viscosité de cisaillement a une influence notable sur l'écoulement

La couche limite se développe à $t - \frac{L}{U}$

Or $\delta(t) = \sqrt{\nu t}$



$$\delta = \frac{L}{\sqrt{\mathcal{R}_e}}$$

- U est une vitesse caractéristique
- δ est l'épaisseur de la couche limite
- L est la taille caractéristique de l'objet

- $\mathcal{R}_e \ll 1 \Rightarrow \delta \gg L$: La couche limite s'étend à tout l'écoulement
 - $\mathcal{R}_e \gg 1 \Rightarrow \delta \ll L$: La vorticité est confinée à la surface de l'obstacle
- La couche limite joue le rôle de zone d'adaptation où $\vec{v} : \vec{0} \rightarrow \vec{U}$

 coulement parfait

- DEF: Un écoulement est parfait si tous les phénomènes diffusifs $_{Ex} : Viscosit $ sont négligeables
- On néglige alors les transferts thermiques $_{On néglige aussi l'irréversibilité} \Rightarrow$ Caractère isentropique
 - Le modèle de l'écoulement parfait correspond à $\mathcal{R}_e \rightarrow +\infty$
- Si un écoulement est irrotationnel à un instant initial, il le restera $_{Vorticité que générée dans les couches visqueuses}$

3 Conditions aux limites

3.1 Conditions aux limites cinématiques

Paroi fixe

$$\vec{v}(M \in Paroi, t) = \vec{0}$$



- Imperméabilité : $\vec{v}(M \in P, t) \cdot \vec{n} = 0$
- Fluide réel \Rightarrow Adhérence : $\vec{v}(M \in P, t) \cdot \vec{t}_M = 0$

⚠ Si l'écoulement est parfait, le fluide glisse sur la paroi $\Rightarrow \vec{v} \cdot \vec{n} = 0$ seulement

Paroi mobile

⚠ On se place dans le référentiel lié à la paroi

- Imperméabilité : $\vec{v}_{flu}(M \in Par, t) \cdot \vec{n} = \vec{v}_{par}(M \in Par, t) \cdot \vec{n}$
- Fluide réel \Rightarrow Adhérence : $\vec{v}_{flu}(M \in Par, t) = \vec{v}_{par}(M \in Par, t)$

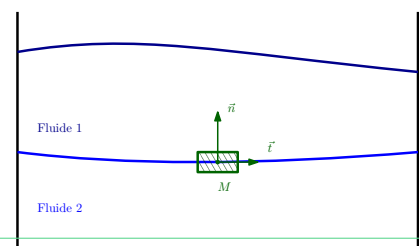
Interface de deux fluides non miscibles

- Imperméabilité : $\vec{v}_1(M \in Inter, t) \cdot \vec{n} = \vec{v}_2(M \in Inter, t) \cdot \vec{n}$
- Fluides réels \Rightarrow Adhérence : $\vec{v}_1(M \in Inter, t) = \vec{v}_2(M \in Inter, t)$

3.2 Conditions aux limites dynamiques

Interface de deux fluides non miscibles

- On considère un volume $d\tau = \pi \epsilon^4 r^2 h_{Rayon \epsilon r - Hauteur \epsilon^2 h}$
- PFD : $dm \vec{a} = d\vec{F}_1 + d\vec{F}_2$
- D'où $\mu \pi \epsilon^4 r^2 h \vec{a}(M, t) = \pi \epsilon^4 r^2 h \vec{f}_{vol}(M, t) + \pi \epsilon^2 r^2 \vec{f}_s(M, t)$
- On prend $\epsilon \rightarrow 0$ on décompose \vec{f}_s selon \vec{n} et \vec{t}
- $$\begin{cases} p_1(M, t) = p_2(M, t) & \text{Contrainte normale} \\ \tau_1(M, t) = \tau_2(M, t) & \text{Contrainte tangentielle} \end{cases}$$



$$\eta_1 \frac{\partial v_{1x}}{\partial y} = \eta_2 \frac{\partial v_{2x}}{\partial y}$$

$$- \text{ Si } \eta_1 \ll \eta_2 : \eta_2 \frac{\partial v_{2x}}{\partial y} \simeq 0$$

▲ Pour normal \vec{u}_x , tangentiel \vec{u}_y

▲ On ne tient pas compte ici de la tension superficielle
 ⇒ Discontinuité des pressions liées à la courbure de l'interface

4 Écoulements autour d'objets

Forces de traînée et de portance

DEF: La force de traînée est orientée dans le sens opposé à la vitesse de déplacement

$$F = -\frac{1}{2} C_x(\mathcal{R}_e) \mu S V \vec{V}$$

– $\Rightarrow C_x(\mathcal{R}_e)$ le coefficient de traînée

$\mathcal{R}_e < 1 \Rightarrow$ DÉPENDANCE LINÉAIRE

$$\vec{F} = -\alpha \eta L \vec{V}$$

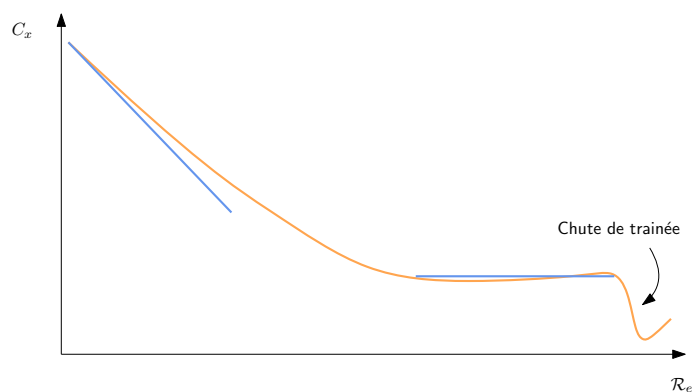
- α est une constante numérique
- Loi de Stokes
- $C_x \propto \frac{1}{\mathcal{R}_e}$

$10^3 < \mathcal{R}_e < 10^5 \Rightarrow$ INDÉPENDANCE

$$\vec{F} = -\frac{1}{2} C_x \mu S V \vec{V}$$

- C_x est indépendant du nombre de Reynolds $\approx 0,4$ pour la sphère
- S est le maître couple Surface au vent
- La force de traînée varie ici comme le carré de la vitesse

DEF: La force de portance est orientée dans la direction orthogonale à la vitesse de déplacement



Différents écoulements

- Écoulement **laminaire** : Les couches de fluides glissent les unes sur les autres
 Les lignes de courant restent bien identifiées
- Écoulement **turbulent** : Mélange important des couches de fluide et apparition de tourbillons
 La vitesse en un point fluctue de manière aléatoire

\mathcal{R}_e gouverne la transition du laminaire $\mathcal{R}_e < \mathcal{R}_{ec}$ au turbulent $\mathcal{R}_e > \mathcal{R}_{ec}$

- “
- Re détermine l'importance de la diffusion par rapport à la convection
 - Re détermine le passage du laminaire au turbulent

- La tension superficielle à l'interface de fluides résulte de l'anisotropie des forces d'interaction mutuelle entre molécules résultant de la présence de l'interface

$$\vec{F}_{1 \rightarrow 2} = \gamma_{12} L \vec{t}$$

- \vec{t} est unitaire et tangent à l'interface et orthogonal à la ligne de contact
- γ_{12} est le coefficient de tension superficielle de l'interface. Il est positif et ne dépend que de la nature des fluides

$$\delta W = \gamma_{12} dS$$

δW est le travail à fournir pour accroître l'interface de dS

Définition

“

- La tension superficielle provient de la réticence des molécules à être à la surface
- La présence de molécules tensioactives à l'interface eau/vapeur diminue la tension superficielle
- En l'absence de gravité un volume de liquide adopte une configuration sphérique par laquelle il minimise son aire et donc l'énergie de surface

Octane $\gamma_{LV} = 0.022 \text{ N.m}^{-1}$

Eau $\gamma_{LV} = 0.072 \text{ N.m}^{-1}$

Mercure $\gamma_{LV} = 0.49 \text{ N.m}^{-1}$

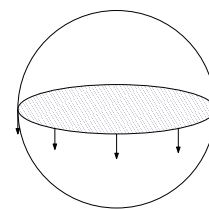
Loi de Laplace

La pression à l'intérieur du volume est supérieure à celle à l'extérieur

$$p_{int} - p_{ext} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

- Pour une sphère $p_{int} - p_{ext} = \frac{2\gamma_{LV}}{R}$
- Δ Pour une bulle de savon il y a deux interfaces

$$\begin{aligned} & - \vec{F}_{tension} = -\gamma 2\pi R \vec{e}_z \\ & - \iint_{Disque + \frac{1}{2} \text{ sphère}} -p_0 \vec{n}_{ext} dS = \vec{0} \\ \Rightarrow \vec{F}_{pression} &= \iint_{\frac{1}{2} \text{ sphère}} -p_0 (\vec{e}_z dS) = - \iint_{Disque} p_0 \vec{e}_z dS = -p_0 \pi R^2 \vec{e}_z \end{aligned}$$



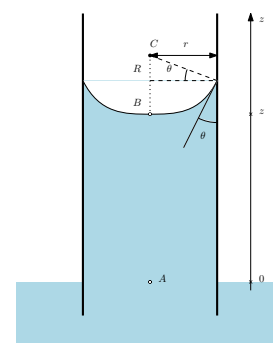
Théorème

Loi de Jurin

Lorsque le liquide monte, l'interface solide/vapeur est remplacée par une interface solide liquide sur une hauteur z

$$E(z) = \Delta E_{pp} + \Delta E_{ps} = \frac{1}{2} \pi r^2 \mu g z^2 + 2\pi r z (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})$$

On obtient un minimum d'énergie pour $\frac{dE}{dz} = 0$ correspondant à une valeur de h



Théorème

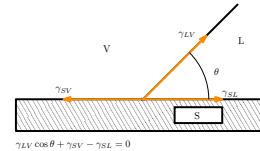
$$h_J = \frac{2(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\mu g r}$$

$$h_J > 0 \Leftrightarrow \gamma_{SV} > \gamma_{SL}$$

Loi de Young-Dupré

▲ $p_{B+} = p_A = p_0$ et $p_A + \mu g z_A = p_{B-} + \mu g z_{B-} \Rightarrow p_{B-} = p_0 - \mu g h \Rightarrow p_{B+} - p_{B-} = \mu g h = \frac{2\gamma_{LV}}{R}$

$$h_J = \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{\mu g r}$$



$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$



Identification dans la loi de Jurin

💡 La relation de Young-Dupré donne l'angle de contact θ d'une goutte déposée



- $|\gamma_{SV} - \gamma_{SL}| < \gamma_{LV}$: Mouillage partiel
- $\gamma_{LV} \leq \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$: Mouillage total *Plus d'interface solide-vapeur*
- $\gamma_{LV} \geq \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$: Mouillage nul *Plus d'interface solide-liquide*

Longueur capillaire

– On compare $\Delta p_{gravite} = \mu g h = \frac{1}{2} \mu g r \sin \theta$ et $\Delta p_{capillaire} = \frac{2\gamma_{LV}}{R} = \frac{2\gamma_{LV} \sin \theta}{r}$

$$r \ll l_c$$

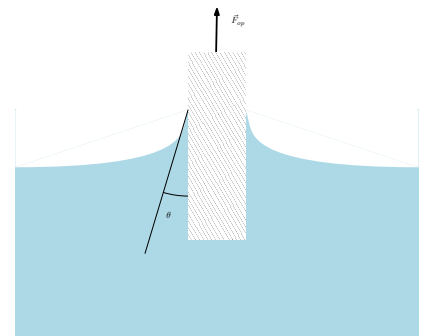
- Si les effets de la gravité sont négligeables devant les effets de la capillarité
- $l_c = \sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\mu g}}$
- l_c est la longueur capillaire



Eau | 3mm

Méthode d'arrachement

- $\delta W_{op} = F dz = \gamma_{SV} p_{\text{périmètre}} dz - \gamma_{SL} p dz \Rightarrow F = \gamma_{LV} p \cos \theta$
- À l'arrachement $F \xrightarrow{\theta \rightarrow 0} \gamma_{LV} p$



1 Écoulement de fluides réels

Équation de Navier Stokes

Pour un écoulement incompressible d'un fluide newtonien

$$\mu \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v} \right) = \vec{f}_{vol} - \text{grad } p + \eta \Delta \vec{v} \quad \left| \quad \begin{array}{l} - \vec{f}_{vol} \text{ est la densité volumique des autres forces} \\ - \text{On a aussi} \\ \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v} = \vec{f}_m - \frac{1}{\mu} \text{grad } p + \nu \Delta \vec{v} \end{array} \right.$$

- Cette équation est locale non linéaire et sa résolution est complexe *ou impossible*
- ⇒ Résolution approchée *Ordres de grandeurs*

Théorème

Écoulements parallèles

DEF: Champ de vitesse unidirectionnel variant seulement dans le plan transverse à l'écoulement

⇒ L'accélération convective $(\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v} = \vec{0}$

- Le nombre de Reynolds ne peut alors être défini que comme $\mathcal{R}_e = \frac{\mu U L}{\eta}$
- Il permet de caractériser le caractère turbulent ou laminaire de l'écoulement

Définition

Écoulement de Couette Plan

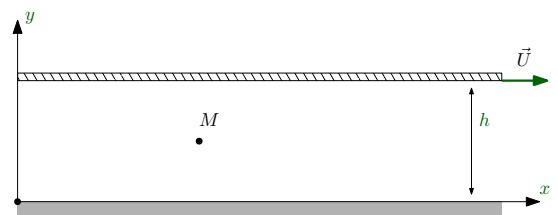
- Stationnaire $\Rightarrow \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \vec{0}$
- Projection de NS : $\vec{0} = -\text{grad } p + \mu \vec{g} + \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \vec{e}_x$
- Champ de pression $0_y : 0 = -\frac{\partial p}{\partial y} - \mu g$
 $p(y=0) = p_{sol} \Rightarrow p = p_{sol} - \mu g y$
- Champ de vitesse $0_x : 0 = -\frac{\partial p}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}$

$$\begin{cases} v_x(y=0) = 0 \\ v_x(y=h) = U \end{cases} \Rightarrow v_x(y) = \frac{U y}{h}$$

$$\Rightarrow \vec{v}(M) = \frac{U}{h} y \vec{e}_x$$
- $d\vec{F}_{fluide \rightarrow plaque} = -\eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} \right) (y=h) dS \vec{e}_x = -\eta \frac{U}{h} dS \vec{e}_x$

$$\vec{F}_{fluide \rightarrow plaque} = -\eta \frac{S}{h} U \vec{e}_x = -\eta \frac{S}{h} \vec{U}$$

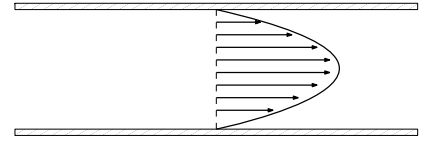
⚠ Fluide en dessous et plaque au dessus $\Rightarrow \ominus$



Exemple

Écoulement de Poiseuille

- Incompressible $\text{div } \vec{v} = 0$ et stationnaire $\Rightarrow \vec{v}(M, t) = v(r)\vec{e}_x$
- NS se réduit à $\vec{0} = -\text{grad } p + \eta \Delta \vec{v} = -\text{grad } p + \eta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) \vec{e}_x$



$$\text{Projection : } \begin{cases} \vec{e}_r : \frac{\partial p}{\partial r} = 0 \\ \vec{e}_\theta : \frac{\partial p}{\partial \theta} = 0 \\ \vec{e}_x : -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\eta}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) = 0 \end{cases}$$

- Champ de pression

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\eta}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) = K$$

$$\Rightarrow \text{Intégration : } p(x) = p_e + (p_s - p_e) \frac{x}{L}$$

$$\vec{v}(M, t) = \frac{p_e - p_s}{4\eta L} (R^2 - r^2) \vec{e}_x$$

- Champ de vitesse

$$r \frac{\partial v}{\partial r} = \frac{r^2}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial x} + A$$

Or pour $r \rightarrow 0$, $\left| \frac{\partial v}{\partial r} \right|$ reste finie $\Rightarrow A = 0$

$$v(r) = \frac{r^2}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial x} + B$$

$$v(r = R) = 0 \Rightarrow B = -\frac{R^2}{4\eta} \frac{\partial p}{\partial x}$$

$$D_v = \frac{\pi R^4}{\eta \pi L} (p_e - p_s)$$

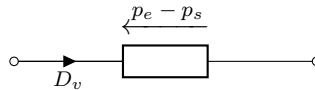
\vec{v} dépend de $r \Rightarrow$ Débit élémentaire à travers dS
 $dD_{vol} = \vec{v}(r) \cdot \vec{e}_x 2\pi dr \rightarrow$ Intégration

Exemple

Résistance hydraulique

$$R_{th} = \frac{8\eta L}{\pi R^4}$$

$$\Delta V = Ri$$



Propriétés

Nombre de Reynolds de l'écoulement de Poiseuille

- On définit une vitesse moyenne $\bar{v} = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R 2\pi r v(r) dr = \frac{D_v}{\pi R^2}$
- On l'utilise pour définir le nombre de Reynolds : $\mathcal{R}_e = \frac{\mu \bar{v} 2R}{\eta} = \frac{\mu R^2 (p_e - p_s)}{\eta^2 L}$

L'écoulement reste laminaire tant que $\mathcal{R}_e < \mathcal{R}_{ec} \mathcal{R}_{ec} = 2040$

Propriétés

Le profil de vitesse parabolique ne s'établit pas dès l'entrée du tube

De manière empirique $l \approx R \frac{\mathcal{R}_e}{15}$ l est la longueur d'entrée

L'hypothèse Newtonien $\text{div}(\vec{v}) = 0$ et incompressible $\frac{\partial v}{\partial x}$ Sens de propagation

Écoulement de cisaillement induit par les oscillations d'une plaque

- Symétrie et invariances : $\vec{v}(M, t) = v(x, y, z, t) \vec{e}_z$
- NS : $\mu \frac{\partial v}{\partial t} = -\text{grad } p + \mu \vec{g} + \eta \Delta \vec{v}$

Exemple

$$\text{-- Projection : } \begin{cases} \vec{e}_x : \mu \frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \\ \vec{e}_y : \frac{\partial p}{\partial y} - \mu g = 0 \\ \vec{e}_z : -\frac{\partial p}{\partial z} = 0 \end{cases}$$

– Champ de pression

$$\frac{\partial p}{\partial z} = 0 \Rightarrow p(M, t) = p(x, y, t)$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = -\mu g \Rightarrow p(x, y, t) = \mu g y + A(x, t)$$

$$\text{CL : } A(x, t) = p_0 \Rightarrow p = p_0 - \mu g y$$

– Champ de vitesse

La première se réécrit $\frac{\partial v}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}$ Diffusion

$$v(y, t) = v_0 \underline{f}(y) e^{i\omega t}$$

\Rightarrow CL pour l'expression de \underline{f} puis \vec{v}

Épaisseur caractéristique : l'épaisseur de peau

2 Équation d'Euler

Équation d'Euler

On étudie le mouvement de fluides parfaits

$$\Delta \quad \text{Équation du mouvement d'une particule de fluide : } \mu(M, t) d\tau = \frac{D\vec{v}(M, t)}{Dt} = -\overrightarrow{\text{grad}} p(M, t) d\tau + \vec{f}_{vol}(M, t) d\tau$$

$$\mu \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v} \right) = -\overrightarrow{\text{grad}} p + \vec{f}_{vol}$$

Valable que l'écoulement soit incompressible ou non

Jet rectiligne

$$\Delta \quad \vec{v}(M, t) = v(x, t) \vec{e}_x \rightarrow \text{Euler en projection} \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial y} = \vec{f}_{vol} \cdot \vec{e}_y \text{ et } \frac{\partial p}{\partial z} = \vec{f}_{vol} \cdot \vec{e}_z$$

- On retrouve les équations de la statique des fluides \Rightarrow Distribution de pression hydrostatique
- La pression est uniforme dans une section d'un jet soumis aux seules forces de pression

Cas de courbure des lignes de courant

$$\text{– Accélération convective : } (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v} = -\frac{v^2(r, t)}{r} \vec{e}_r$$

$$\text{– Projection de l'équation d'Euler sur } \vec{e}_r : \mu \frac{v^2(r, t)}{r} = \frac{\partial p}{\partial r} > 0$$

La pression est croissante du rayon, elle **augmente du centre de courbure vers la périphérie**

3 Statique des fluides

Équation fondamentale de la statique des fluides

$$\vec{0} = -\overrightarrow{\text{grad}} p + \vec{f}_{vol}$$



Équations de NS_{Réel} ou d'Euler_{Parfait}

Relation de Bernoulli

Écoulement parfait et stationnaire, incompressible et de masse volumique uniforme

$$\vec{\text{grad}} \left(\frac{v^2}{2} \right) + (\vec{\text{rot}} \vec{v}) \wedge \vec{v} = -\frac{1}{\mu} \vec{\text{grad}} p + \vec{g} \Rightarrow \vec{\text{grad}} \left(\frac{p}{\mu} + \frac{v^2}{2} + gz \right) + (\vec{\text{rot}} \vec{v}) \wedge \vec{v} = \vec{0}$$

- Cas d'un écoulement irrotationnel $\vec{\text{rot}} \vec{v} = \vec{0}$
- Cas d'un écoulement tourbillonnaire

💡 Penser à faire circuler l'équation d'Euler d'un point de départ à un point d'arrivée

On considère une ligne de courant joignant A et B

$$\vec{dl} \cdot \vec{\text{grad}} \left(\frac{p}{\mu} + \frac{v^2}{2} + gz \right) + \vec{dl} \cdot ((\vec{\text{rot}} \vec{v}) \wedge \vec{v})_0 \text{ car colinéaires} = 0 \text{ puis intégration}$$

$$\frac{p}{\mu} + \frac{v^2}{2} + gz = cste$$

$$\Delta -gz \text{ si } z \downarrow$$

Propriétés

⚠️ Toujours s'assurer des conditions d'application du théorème de Bernoulli

💡 On écrit les termes sous la forme de gradients ou à défaut faire circuler l'équation d'Euler sur une ligne de courant

Effet Venturi

- $\frac{p_A}{\mu} + \frac{v_A^2}{2} = \frac{p_B}{\mu} + \frac{v_B^2}{2}$
- Incompressible \Rightarrow Conservation du débit volumique : $s_A v_A = s_B v_B$
- Comparaison des pressions : $p_B = p_A + \frac{1}{2} \mu v_A^2 \left(1 - \frac{s_A^2}{s_B^2} \right)$

Exemple

Formule de Toricelli

- L'écoulement n'est pas stationnaire \Rightarrow Comparer convection et terme local
- Conservation du débit volumique : $s_A v_A = s_B v_B$ et $v_A = \left| \frac{dh}{dt} \right|$
- Ordre de grandeur $\frac{\left\| \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \right\|}{\left\| \vec{v} \cdot \vec{\text{grad}} \vec{v} \right\|} \sim \frac{\frac{v_0}{\tau}}{\frac{v_0^2}{h_0}} = \frac{h_0}{\tau} \cdot \frac{1}{v_0} \sim \frac{s_B}{s_A} \Rightarrow$ Accélération locale négligeable
- Théorème de Bernoulli le long d'une ligne de courant *Pas partout car tourbillonnaire*
 $v_B = \sqrt{2gh}$ et $v_A = \frac{s_B}{s_A} \sqrt{2gh} = -\frac{dh}{dt}$

Exemple

1 Mise en équations

Définition

- La propagation d'une onde sonore est la propagation dans le fluide d'une surpression
- $\Delta p \Rightarrow$ Mouvement $\Rightarrow \Delta \mu \Rightarrow \Delta p$

Propriétés

Approximation acoustique

On étudie les petites variations autour d'un état de repos

Repos	\Rightarrow	Légère surpression
$\vec{v}(M, t) = \vec{0}$	\Rightarrow	$\vec{v}(M, t) = \vec{0} + \vec{v}_1(M, t)$
$p(M, t) = p_0$	\Rightarrow	$p(M, t) = p_0 + p_1(M, t)$
$\mu(M, t) = \mu_0$	\Rightarrow	$\mu(M, t) = \mu_0 + \mu_1(M, t)$
$T(M, t) = T_0$	\Rightarrow	$T(M, t) = T_0 + T_1(M, t)$

Approche Bilan

On note $\xi(x, t)$ le déplacement par rapport au repos

- Conservation de la masse $\mu_0 S dx = (\mu_0 + \mu_1(x, t))S(x + dx + \xi(x + dx, t) - (x + \xi(x, t)))$

$$\mu_1(x, t) = -\mu_0 \frac{\partial \xi}{\partial x}(x, t)$$

- Équation d'évolution thermodynamique

$$\text{— On linéarise à } S = cste : \mu(p_0 + p_1) = \mu(p_0) + p_1 \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{S_0, p_0} \Leftrightarrow \mu_0 + \mu_1 = \mu_0 + p_1 \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{S_0, p_0}$$

$$\text{— } m = \mu V = cste \Rightarrow \frac{d\mu}{\mu} + \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \chi_S = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_S \rightarrow \mu_1 = \mu_0 \chi_S p_1$$

Étém Équation du mouvement

$$\text{— } \mu_0 S dx \left(\frac{\partial \xi}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \xi(x, t) \right) = (p(x, t) - p(x + dx, t))S$$

$$\text{— } \mu_0 S dx \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -S dx \frac{\partial p}{\partial x} = -S dx \frac{\partial p_1}{\partial x} \Rightarrow \mu_0 \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -\frac{\partial p_1}{\partial x}$$

$$\text{Étém Équation de propagation : } \mu_0 \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_1}{\mu_0 \chi_S} \right) = -\frac{1}{\mu_0 \chi_S} \frac{\partial \mu}{\partial x} = \frac{1}{\chi_S} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}$$

$$\text{— } c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \chi_S}} = \sqrt{\frac{\chi_S^{-1}}{\mu_0}} = \sqrt{\frac{\text{Raideur}}{\text{Inertie}}}$$

Démonstration

Approche dynamique des fluides

Equation	Expression	\Rightarrow	Linéarisation
Equation d'Euler	$\mu \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v} \right) = -\text{grad } p$	\Rightarrow	$\mu_0 \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = -\text{grad } p_1$
Conservation de la matière	$\frac{\partial \mu}{\partial t} + \text{div}(\mu \vec{v}) = 0$	\Rightarrow	$\frac{\partial \mu_1}{\partial t} + \mu_0 \text{div}(\vec{v}_1) = 0$
Évolution thermodynamique	$P = P(\mu, S)_{ou T}$	\Rightarrow	$\mu = \mu_0 \chi_S p_1$

– Equations couplées $\begin{cases} \mu_0 \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = -\text{grad } p_1 \\ \chi_S \frac{\partial p_1}{\partial t} = -\text{div}(\vec{v}_1) \end{cases}$

– Equation de propagation : $\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{v}_1}{\partial t^2} = -\frac{\partial}{\partial t}(\text{grad } p_1) = \frac{1}{\chi_S} \text{grad}(\text{div}(\vec{v}_1))$

Or $\text{rot}(\text{rot } \vec{v}) = \text{grad}(\text{div}(\vec{v})) - \Delta \vec{v}$ d'où $\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{v}_1}{\partial t^2} = \frac{1}{\chi_S} \text{rot}(\text{rot}(\vec{v}_1)) + \frac{1}{\chi_S} \Delta \vec{v}_1$

Δ Or $\mu_0 \frac{\partial \text{rot} \vec{v}_1}{\partial t} = -\text{rot}(\text{grad } p_1) = \vec{0}$
 $\Rightarrow \text{rot}$ indépendant du temps or le champ de vitesse dépend forcément du temps $\Rightarrow \text{rot} \vec{v}_1 = \vec{0}$

$$\Delta \vec{v}_1 = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{v}_1}{\partial t^2}$$

- Equation d'onde à trois dimensions
- $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \chi_S}} = \sqrt{\frac{\chi_S^{-1}}{\mu_0}} = \sqrt{\frac{\text{Raideur}}{\text{Inertie}}}$
- Idem pour p_1 et μ_1

“

L'expérience montre que c'est bien le modèle **adiabatique et réversible** à retenir

$$c = \sqrt{\frac{\gamma R T_0}{M}}$$

Δ

Loi de Laplace

- A un facteur près c'est la vitesse quadratique moyenne

Δ

S non uniforme \Rightarrow Expression différente de la conservation de la masse

2 Aspects énergétiques

Bilan local d'énergie

- Equations couplées $\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \mu_0 \vec{v}_1^2 + \frac{1}{2} \chi_S p_1^2 \right) + \text{div}(p_1 \vec{v}_1) = 0$
- Densité volumique d'énergie cinétique : $e_c(M, t) = \frac{1}{2} \mu_0 \|\vec{v}_1(M, t)\|^2$
- Densité volumique d'énergie potentielle acoustique : $e_p(M, t) = \frac{1}{2} \chi_S p_1(M, t)^2$
- Vecteur densité de courant d'énergie acoustique : $\vec{\Pi}(M, t) = p_1(M, t) \vec{v}(M, t)$

Puissance acoustique

$$dP = \vec{\Pi}(M, t) \cdot \vec{n} dS$$

- \mathcal{P} est la puissance acoustique
- $\Rightarrow \mathcal{P} = \iint_{P \in S} \vec{\Pi}(P, t) \cdot \vec{n} dS$

$$I = \langle \vec{\Pi} \rangle_t$$

– I est la puissance acoustique en W.m^{-2}

$$I_{\text{dB}} = 10 \log \left(\frac{I}{I_{\text{ref}}} \right)$$

– $I_{\text{ref}} = 10^{-12} \text{W.m}^{-2}$ est le seuil de douleur

3 Ondes planes progressives

DEF: Une onde acoustique est plane si $p_1(M, t) = \text{cste}_{\text{ou } \|\vec{v}_1\|, \mu_1}$ à t fixé définit des plans parallèles
Les surfaces d'onde sont alors planes

– La solution générale de l'équation de d'Alembert est $p_1(x, t) = f\left(t - \frac{x}{c}\right) + g\left(t + \frac{x}{c}\right)$

Impédance acoustique

– Eqs couplées avec $\begin{cases} p_1 = u \left(t - \frac{x}{c} \right) = u(\alpha) \\ v_1 = v \left(t - \frac{x}{c} \right) = v(\alpha) \end{cases} \Rightarrow u(\alpha) = \mu_0 c v(\alpha) + \text{cste} \Rightarrow p_1(x, t) = \mu_0 c v_1(x, t)$

$$Z_c = \frac{p_1(x, t)}{v_1(x, t)} = \mu_0 c = \sqrt{\frac{\mu_0}{\chi_S}}$$

– Δ L'impédance change de signe pour une onde régressive
– = Cause
– Consequence
– Z_c en $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

“

En toute rigueur les grandeurs couplées sont homogènes à des puissances : p_1 et $v_1 S$

Onde acoustique plane progressive harmonique

– $p_1(M, t) = p_m \cos \left(\omega t - \frac{\omega}{c} x + \varphi \right) \leftrightarrow \underline{p_1} = p_m e^{i(\omega t - \frac{\omega}{c} x + \varphi)} = \underline{p_m} = e^{i(\omega t - \frac{\omega}{c} x)}$

$$\vec{k} = \frac{\omega}{c} \vec{e}_x$$

– Caractère longitudinal :
 $\text{rot } \vec{v} = \vec{0} \Leftrightarrow \nabla \wedge \vec{v} = 0 \Leftrightarrow -i \frac{\omega}{c} \vec{e}_x \wedge \vec{v} = \vec{0}$

Aspects énergétiques

– Densité volumique d' e_c : $e_c(M, t) = \frac{1}{2} \mu_0 \|\vec{v}_1(M, t)\|^2 \Rightarrow \langle e_c \rangle = \frac{1}{2} \mu_0 \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{v}_1 \vec{v}_1^*) = \frac{1}{4} \mu_0 v_m^2$
– Densité volumique d' e_p : $e_p(M, t) = \frac{1}{2} \chi_S p_1(M, t)^2 \Rightarrow \langle e_p \rangle = \frac{1}{4} \chi_S p_m^2$
– Densité de courant d'énergie acoustique : $\vec{\Pi}(M, t) = p_1(M, t) \vec{v}(M, t) \Rightarrow \langle \vec{\Pi} \rangle = \langle e_{\text{tot}} \rangle \vec{e}_x = I \vec{e}_x$

4 Ondes acoustiques sphériques

Mise en équations

– On résout l'équation de D'Alembert $\Delta p_1 = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p_1}{\partial t^2}$ en coordonnées sphériques en supposant l'émission isotrope

$$\begin{aligned}
 - \Delta \frac{1}{r} \frac{\partial^2(rp_1)}{\partial r^2} &= \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p_1}{\partial t^2} \quad \text{⚡} \quad \frac{\partial^2(rp_1)}{\partial r^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2(rp_1)}{\partial t^2} \\
 - \Rightarrow p_1(r, t) &= \frac{1}{r} f\left(t - \frac{r}{c}\right)_{\text{Divergente}} + \frac{1}{r} g\left(t + \frac{r}{c}\right)_{\text{Convergente}}
 \end{aligned}$$

Onde harmonique divergente

- Champ de pression : $p_1(M, t) = \frac{a_0}{r} \cos\left(\omega t - \omega \frac{r}{c} + \varphi_0\right) \leftrightarrow \underline{p_1}(M, t) = \frac{a_0}{r} e^{i(\omega t - \omega \frac{r}{c})}$
 - ⚠ Ne pas utiliser Z_c ici : valable uniquement pour les ondes planes
 - Champ de vitesse : Euler linéarisée en complexes
- $$\mu_0 i \omega \underline{v_1} = \left(\frac{a_0}{r^2} - \frac{a_0}{r} \left(-i \frac{\omega}{c} \right) \right) e^{i(\omega t - \omega \frac{r}{c})} \Rightarrow \underline{v_1} = \frac{a_0}{\mu_0 c r} \left(1 - i \frac{c}{r \omega} \right) e^{i(\omega t - \omega \frac{r}{c})} \Rightarrow \text{Passage en réel}$$

On est amené à faire des approximations

Champ proche : $r \ll \lambda$

- Champ de pression $_{\text{Inchangé}}$: $\underline{p_1}(M, t) = \frac{a_0}{r} e^{i(\omega t - \omega \frac{r}{c})}$
 - Champ de vitesse : $\underline{v_1} = \frac{-i a_0}{\mu_0 r^2 \omega} e^{i(\omega t - \omega \frac{r}{c})}$
 - Densité volumique d'énergie cinétique : $\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} \mu_0 \langle \vec{v_1}^2 \rangle = \frac{1}{4} \mu_0 \frac{a_0^2}{r^4 \omega^2}$
 - Densité volumique d'énergie potentielle : $\langle e_p \rangle = \frac{1}{2} \chi_S \langle p_1^2 \rangle = \frac{1}{4} \chi_S \frac{a_0^2}{r^2}$
- “
- $\frac{\langle e_c \rangle}{\langle e_p \rangle} \gg 1 \Rightarrow$ L'énergie est principalement cinétique et les effets de compressibilité sont négligeables
 - \Rightarrow Déplacement "en bloc"
 - L'approximation est non satisfaisante pour $\langle \vec{\Pi} \rangle = 0 \Rightarrow$ On repasse à l'expression générale
 - Un calcul de puissance permet d'exprimer a_0 en fonction de la puissance moyenne

Champ lointain $r \gg \lambda$ - Zone de rayonnement

- Champ de pression $_{\text{Inchangé}}$: $\underline{p_1}(M, t) = \frac{a_0}{r} e^{i(\omega t - \omega \frac{r}{c})}$
- Champ de vitesse : $\underline{v_1} = \frac{a_0}{\mu_0 r c} e^{i(\omega t - \omega \frac{r}{c})}$
- On retrouve comme pour les ondes planes : $\langle e_p \rangle = \langle e_c \rangle = \frac{1}{2} \chi_S \langle p_1^2 \rangle = \frac{1}{4} \chi_S \frac{a_0^2}{r^2}$
- Même expression de $\langle \vec{\Pi} \rangle(\mathcal{P})$ qu'en champ proche

Sphère oscillante - Monopole acoustique

- $R(t) = R_0 + a \cos(\omega t) \leftrightarrow \underline{R} = a e^{i \omega t}$
- Champ de vitesse au premier ordre en $\frac{a}{R_0}$: A la surface $v_1 = \dot{R}$
- $\frac{a_0}{\mu_0 c R_0} \left(\frac{-i c}{\omega R_0} + 1 \right) e^{i(\omega t - \omega \frac{R_0}{c})} = i \omega a e^{i \omega t}$
- Expression de $\underline{a_0}$
- Champ de pression et de vitesse acoustique
- Vecteur densité de courant d'énergie acoustique et puissance moyenne rayonnée

5 Tuyau acoustique

5.1 Conditions aux limites

Tuyau de section constante

Propriétés

- Continuité du débit volumique : $v(x = 0^-, t)S = v(x = 0^+, t)S$
- Loi de la quantité de mouvement à la paroi *de S cste*

$$m \frac{dv_p}{dt} = (p_0 + p_1(x = 0^-, t))S - (p_0 + p_1(x = 0^+, t))S + F_{autre}$$

$$= p_1(x = 0^-, t)S - p_1(x = 0^+, t)S + F_{autre}$$

Tuyau à deux sections différentes

Propriétés

- Continuité du débit volumique : $v_1(x = 0^-, t)S_1 = v_2(x = 0^+, t)S_2$
- Loi de la quantité de mouvement à la jonction

$$p_1(x = 0^-, t) = p_2(x = 0^+, t)_{Admis}$$

Etude d'un tube

Méthode

- On pose l'expression de la pression *ou vitesse* solution de d'Alembert *Progressif + Regressive* en complexes
- Conditions aux limites pour déterminer les constantes

Etude simplifiée d'un tube

Méthode

- Conditions aux limites
- Dessin
- Hypothèses sur l'expression des λ ou ν
- On pose l'expression du champ de pression *vitesse* qui va marcher E_x : *Stationnaire*
- On injecte dans Euler linéarisé pour avoir l'autre variable

1 Bilans de masse

Bilan de masse sur un système fermé

On considère un écoulement unidirectionnel d'un fluide dans tuyau

$$- \delta m(t) = \mu(x, t) S dx$$

$$\begin{aligned} - \delta m(t + dt) &= \mu(x, t + dt) S (x + dx - (x + v(x, t) dt)) + \mu(x + dx, t + dt) S v(x + dx, t) dt \\ &= \mu(x, t + dt) S dx S (\mu(x + dx, t) v(x + dx, t) - \mu(x, t) v(x, t)) dt \end{aligned}$$

$$- \delta m(t + dt) - \delta m(t) = 0 \Rightarrow \frac{\partial \mu}{\partial t} + \frac{\partial(\mu v)}{\partial x} = 0$$

Démonstration

Bilan de masse sur un système ouvert

On considère le fluide contenu entre x et $x + dx$

$$- \delta m(t) = \mu(x, t) dx S$$

$$- \delta m(t + dt) = \mu(x, t + dt) S dx$$

$$- \delta m_e = (D_m(x, t) - D_m(x + dx, t)) dt$$

$$- d(\delta m) = \delta m_e \Rightarrow \frac{\partial \mu}{\partial t} + \frac{\partial(\mu v)}{\partial x} = 0$$

Démonstration

2 Bilans de quantité de mouvement

- Bilan de masse, volume ou énergie Facile de définir $\vec{j} \Rightarrow$ Système ouvert
- Autre grandeur En particulier vectoriel \Rightarrow Système fermé



Schéma d'étude d'un bilan de quantité de mouvement

- Conservation du débit de matière
- Définir un système fermé et faire un schéma
- Calculer les quantités de mouvement à t et $t + dt$
- BDA et 2^e loi de Newton

Méthode

Théorème de la quantité de mouvement

$$\vec{p}(t + dt) - \vec{p}(t) = \sum \vec{F}_{ext} dt \text{ au premier ordre en } dt$$

Théorème



On sépare en entrée, sortie, partie commune l'état du système entre t et $t + dt$



Forces de pression sur un système compliqué

- On combine à une surface simple pour faire un système fermé soumis à une pression uniforme



Introduire les obstacles dans les systèmes étudiés

Écoulement de Poiseuille

On considère un système initialement contenu dans le cylindre de rayon $r < R$

- $\begin{cases} \vec{p}(t) = \delta \vec{p}_e + \vec{p}_{com}(t) \\ \vec{p}(t + dt) = \delta \vec{p}_s + \vec{p}_{com}(t + dt) \end{cases} \Rightarrow \text{Par stationnarité} \text{Partie commune idem et Entrée=Sortie } d\delta \vec{p} = \vec{0}$
- $\vec{F}_p = (p_e \pi r^2 - p_s \pi r^2) \vec{e}_x$
- $\vec{F}_{visc} = \sigma(r) \text{Contrainte surfacique} 2\pi r L \vec{e}_x$
- TQM : $\sigma(r) = \frac{(p_s - p_e)V}{2L}$
- Pour un fluide newtonien $\sigma(r) = \eta \frac{dv}{dr} \Rightarrow v(r) = \frac{p_e - p_s}{4\eta L} (R^2 - r^2) \vec{e}_x \text{Intégration}$

3 Bilans énergétiques**Théorème de l'énergie cinétique**

$$(E_c(t + dt) + E_p(t + dt)) - (E_c(t) + E_p(t)) = \delta W_{nc} = \mathcal{P}_{nc} dt$$



Parfait et incompressible \Rightarrow Pas de travail des forces intérieures

Travail dans un conduit

- $E_m(t) = \delta E_{me}(t) + E_{mcom}(t) = \frac{1}{2} D_m dt v_A^2 + D_m dt g z_A + E_{mcom}(t)$
- $E_m(t + dt) = \delta E_{ms} + E_{mcom}(t + dt) = \frac{1}{2} D_m dt v_B^2 + D_m dt g z_B + E_{mcom}(t + dt)$
- $dE_m = \frac{1}{2} D_m dt (v_B^2 - v_A^2) + D_m dt g (z_B - z_A) \text{Stationnarité}$
- $\delta W_p = p_A S_A \vec{v}_A dt - p_B S_B \vec{v}_B dt = \left(\frac{P_A}{\mu} - \frac{P_B}{\mu} \right) D_m dt$
- TEM : $dE_m = \delta W_p + \delta W_{int} \Rightarrow \delta W_{int} = 0 \text{Bernoulli}$

Dans un écoulement parfait et incompressible, $\mathcal{P}_{in} = 0$

Le théorème de Bernoulli traduit de la conservation de l'énergie

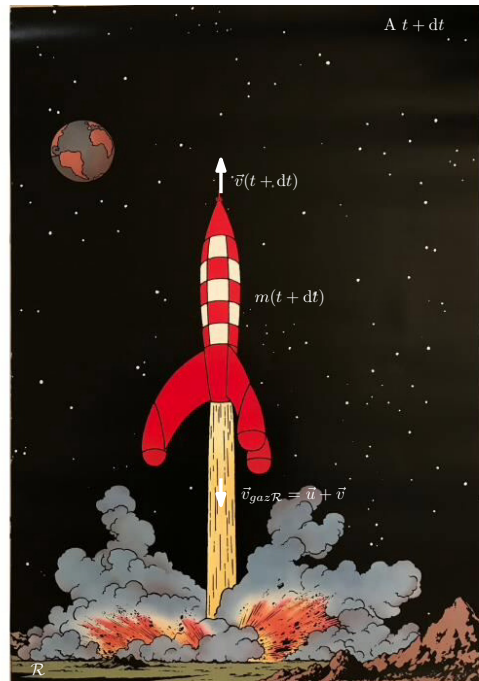


Avec des gaz de température variable donc compressibles, un bilan énergétique est impossible, on remplace par un premier principe industriel

4 Écoulement non stationnaire**Fusée du professeur Tournesol**

- $\vec{p}_{\mathcal{R}}(t) = m(t) \vec{v}(t)$
- $\vec{p}_{\mathcal{R}}(t + dt) = m(t + dt) \vec{v}(t + dt) + D_m dt (\vec{u} - \vec{v}(t))$
- $m(t + dt) = m(t) - D_m dt$
- $$\begin{aligned} \vec{p}_{\mathcal{R}}(t + dt) - \vec{p}_{\mathcal{R}}(t) &= \frac{dm}{dt} dt \vec{v} + m \frac{d\vec{v}}{dt} dt + D_m dt (\vec{u} - \vec{v}(t)) \\ &= m(t) \frac{d\vec{v}}{dt} dt + D_m \vec{u} dt \end{aligned}$$

– TQM : $\frac{d\vec{p}}{dt} = m(t)\vec{A} = m(t)\frac{d\vec{v}}{dt} + D_m\vec{u}$
 $\Leftrightarrow m(t)\frac{d\vec{v}}{dt} = m(t)\vec{A} - D_m\vec{u}$ *Force de poussée*



1 Notion de charge

Définition

DEF: La charge électrique existe sous forme positive ou négative et est quantifiée

- La charge élémentaire est $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$

Propriétés

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

- ϵ_0 est la permittivité du vide : $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \times 10^9 \text{F}^{-1} \cdot \text{m}$
- La force de Coulomb suit le principe de superposition
- Elle est validée pour des échelles spatiales de 10^{-16} à 10^8m

✚ En augmentant les échelles de validité de la théorie de l'électromagnétisme on peut majorer la masse de du photon de manière de plus en plus précise

Distributions de charge

Propriétés

- Modélisation **discrète** : La distribution est une collection de charges ponctuelles
- Modélisation **continue en volume**

On définit la densité volumique de charges $\rho(M) = \frac{dq}{d\tau}$ en $\text{C} \cdot \text{m}^{-3}$

- Modélisation continue en surface : $dq = \rho(M)d\tau = \rho(P)e(P)dS$
Pour $e \rightarrow 0$: $dq = \lim_{e \rightarrow 0} (\rho(P)e(P))dS = \sigma(P)dS$ σ est la densité surfacique de charges
- Modélisation continue linéique : $dq = \rho(M)d\tau = \rho(M)S(M)dl$
Pour $S \rightarrow 0$: $dq = \lim_{S \rightarrow 0} (\rho(M)e(M))dS = \lambda(M)dS$ λ est la densité surfacique de charges

2 Notion de champ

Champ électrostatique

Définition

$$\vec{F}_{D \rightarrow q_0} = q_0 \left(\sum_i \frac{q_i \vec{A_i M}}{4\pi\epsilon_0 A_i M^3} \right) = q_0 \vec{E}$$

- \vec{E} est en $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$
- $\vec{E} = \iiint_{A \in D} \frac{\rho(P)d\tau}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{PM}}{PM^3}$

Symétries et invariances

Définition

- Symétrie : $D = S_\pi(D)$

$$\begin{cases} \vec{E}_\perp(M') = -\vec{E}_\perp(M) \\ \vec{E}_\parallel(M') = \vec{E}_\parallel(M) \end{cases} \quad \text{D'où si } \mathbf{M} \in (\pi) \Rightarrow \vec{E}(\mathbf{M}) \in (\pi)$$

– Antisymétrie : $D = S_{\pi}^*(D) = S_{\pi} \circ C(D) = C \circ S_{\pi}(D)$

$$\begin{cases} \vec{E}_{\perp}(M') = \vec{E}_{\perp}(M) \\ \vec{E}_{\parallel}(M') = -\vec{E}_{\parallel}(M) \end{cases} \quad \text{D'où si } M \in (\pi) \Rightarrow \vec{E}(M) \perp (\pi)$$

– Invariance : Invariance de la distribution par une transformation géométrique *Rotation, Translation*

Si D reste invariante par \mathcal{O} , alors $\|\vec{E}\|$ ne dépend pas de la coordonnée relative à \mathcal{O}

💡 Pas de symétries ? \Rightarrow Décomposition de la distribution en systèmes \pm Ex : Trous présentant des symétries

Théorème de Gauss

$$\phi_{\vec{E}} = \oiint_{P \in S} \vec{E}(P) \cdot \vec{n}_{ext} dS = \frac{Q_{int}}{\epsilon_0}$$

– Fonctionne car le champ décroît en $\frac{1}{r^2}$

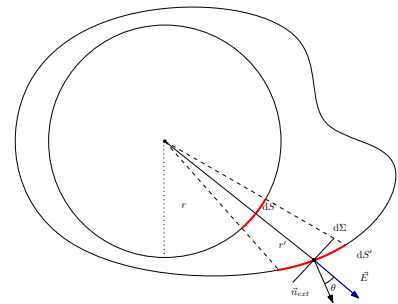
– $Q_{int} = \iint_{D \cup S} \rho d\tau$ pour une distribution continue

– Pour q appartenant à la surface

$$\phi_{\vec{E}} = \oiint \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r'^2} \cos \theta dS' = d\Sigma = \frac{r'^2}{r^2} dS$$

$$\text{D'où } \phi_{\vec{E}} = \oiint_{P \in S} \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} dS = \frac{q}{\epsilon_0}$$

– Pour q n'appartenant pas à la surface on prend l'union avec une sphère contenant $q \Rightarrow \phi_{\vec{E}} = 0$



– Calcul de champ si les charges sont connues \Rightarrow Coulomb

– Calcul de charge si le champ est connu \Rightarrow Gauss

Première équation de l'électrostatique - Équation de Maxwell Gauss

$$\text{div} \vec{E}(M) = \frac{\rho(M)}{\epsilon_0}$$

💡 Calcul de $\phi_{\vec{E}}$ avec le cube

💡 Green-Ostrogradsky à partir de Gauss

3 Notion de potentiel

$$V(M) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} + cste$$

– Par le théorème de superposition $V_{tot} = \sum_i \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0 O_i M}$

– Pour une distribution continue $V(M) = \iiint_V \frac{\rho d\tau}{4\pi\epsilon_0 PM}$

$$W = \int_{\Gamma} q_0 \vec{E}(M) \cdot d\vec{l} = \frac{qq_0}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \right)$$

💡 W_{AB} ne dépend pas du chemin suivi \Rightarrow

$$V(B) - V(A) = - \int_A^B \vec{E} \cdot d\vec{l}$$

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

– On fait circuler le champ entre A et B

$$\int_A^B \vec{E} \cdot d\vec{l} = - \int_A^B dV \text{ où } dV = \overrightarrow{\text{grad}} V \cdot d\vec{l}$$



À partir de l'expression de la circulation

💡 V est défini à une constante additive près \Rightarrow On peut choisir $\lim_{\infty} V = 0$ que si la distribution de charge ne s'étend pas jusqu'à l'infini

Deuxième équation de l'électrostatique - Équation de Maxwell-Faraday

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = \vec{0}$$



Stokes



\vec{E} est un champ de gradient \Rightarrow Rotationnel est nul

4 Autres équations

Équation de Poisson

$$\Delta V + \frac{\rho}{\epsilon_0} = 0$$



$$\begin{cases} \text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V \end{cases}$$

Équation de Laplace

Dans une région vide de charges

$$\Delta V = 0$$

Calculs de champs électrostatiques

– Symétries et invariance *Au besoin modifier le système*

1. Gauss

- Choix d'une surface de Gauss contenant M
- Calcul du flux sortant
- Calcul de Q_{int} *Disjonction de cas possible*

2. Poisson $V(M)$ puis $\vec{E}(M)$



Diminue la dimension : On écrase le volume en écrivant $dq = \rho dV = \sigma dS = \lambda dl$

- Il y a discontinuité de \vec{E} de part et d'autre E_n traversant d'une surface chargée
- On a $\pm \frac{\sigma}{2\epsilon_0}$

5 Topographie du champ

Lignes de champ

DEF: Courbe tangente en tout point au champ électrique local : $\vec{E}(M)\vec{dl} = \vec{0}$

- Les lignes de champ sont des courbes ouvertes *Relient les charges ou l'infini*

$$\Delta \quad \vec{\text{rot}} \vec{v} = \vec{0}$$

- $\text{div} \vec{E}(M) = \frac{\rho}{\epsilon_0} \Rightarrow \begin{cases} \text{Sortent de } \oplus \\ \text{Rentrent dans } \ominus \end{cases}$

- Les points d'intersection des lignes de champ sont des endroits de champ nul

Tubes de champ

- L'intensité augmente quand les lignes de champ se rapprochent

$$\Delta \quad \oint_T \vec{E} \vec{n}_{ext} dS = 0 \Rightarrow \iint_{\Sigma_1} \vec{E}_1 \vec{n}_1 = \iint_{\Sigma_2} \vec{E}_2 \vec{n}_2 \Rightarrow \frac{\|\vec{E}_1\|}{\|\vec{E}_2\|} = \frac{\Sigma_2}{\Sigma_1}$$

Surfaces équipotentielles

- Les lignes de champ sont orthogonales

$$\Delta \quad \text{Pour } M, N \in \text{équipotentielle}, \vec{E} = -\vec{\text{grad}} V \Rightarrow \vec{E} d\vec{l} = -dV = V(M) - V(N) = 0$$

6 Énergie électrostatique

Énergie de constitution

DEF: Énergie que doit fournir un opérateur pour former la distribution à partir de charges à l'infini

$$U_{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=2 \\ i \neq j}}^N \frac{q_i q_j}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}}$$

Δ Somme des interactions entre paires

$$U_{elec} = \frac{1}{2} \iiint_D \rho(M) V(M) d\tau$$

$$U_{elec} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \|\vec{E}(M)\|^2$$

- u_{elec} est la densité volumique d'énergie électrostatique

$$u_{elec} = \iiint_{\Omega} \frac{1}{2} \epsilon_0 \|\vec{E}(M)\|^2 d\tau$$

Boule chargée

On ramène des couches depuis l'infini

- $\delta W_{op} = d(\delta E_p) = \delta(E_p(r)) - \delta(E_p(+\infty)) = dqV(r)$
- Or $V(r) = \frac{q(r)}{4\pi\epsilon_0} = \frac{r^2}{3\epsilon_0}\rho$ d'où $\delta W_{op} = 4\pi r^2 \rho dr \times \frac{r^2}{3\epsilon_0}\rho = \frac{4\pi\rho^2}{3\epsilon_0}r^4 dr$ puis intégration pour obtenir $W_{op} = U_{elec}$

$$U_{elec} = \frac{3}{5} \frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

- Les noyaux d'énergie d'interaction électrostatique proche de l'interaction forte ont tendance à se décomposer par le mécanisme de radioactivité α

Condensateur plan

$$Q = \frac{\epsilon_0 S}{d} U \Rightarrow C = \frac{\epsilon_0 S}{d}$$

- C est la capacité du condensateur

- On considère le champ de deux plans parallèles et on en déduit $V(z)$

Dans un circuit RC

- $i = \frac{du}{dt} = C \frac{du_c}{dt}$
- $dE_{cond} = \delta W_{gen} - Ri^2 dt = (u_c - Ri)idt = u_c idt = C u_c du_c$

$$\Rightarrow E_{cond} = \frac{1}{2} C U^2$$

$$u_{elec} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \|\vec{E}(M)\|^2$$

- u_{elec} est la densité volumique d'énergie électrostatique

$$U_{elec} = \iiint_{\Omega} \frac{1}{2} \epsilon_0 \|\vec{E}(M)\|^2 d\tau$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{cond} = \frac{1}{2} C U^2 \\ U = Ed \end{array} \right.$$

7 Dipôle électrostatique

Moment dipolaire

On se place dans l'approximation dipolaire $\Rightarrow M$ très loin de la distribution de charges

- $r_i^2 = \overline{A_i M}^2 = (\overline{OM} - \overline{OA_i})^2 = r^2 - 2\overline{OM} \cdot \overline{OA_i} + \rho_i^2$
- $\frac{1}{r_i} = \frac{1}{r} \left(1 + \frac{\overline{OM} \cdot \overline{OA_i}}{r^2} \right) + O\left(\frac{a^2}{r^2}\right)$ DL car $r \gg a_{Distance} \gg \text{Distance caractéristique}$

$$\Rightarrow V(M) = \frac{\sum_i q_i}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\left(\sum_i q_i \overline{OA_i}\right) \overline{OM}}{4\pi\epsilon_0 r^3} \leftrightarrow V(M) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\vec{p} \cdot \overline{OM}}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

$$Q = \sum_i q_i$$

- Q est la charge totale
- Elle apparaît dans le terme monopolaire *Peut être nul*

$$\vec{p} = \sum_i q_i \overline{OA_i}$$

- \vec{p} est le moment dipolaire
- Il apparaît dans le terme dipolaire

Modèle du doublet de charges

- \vec{p} est indépendant du choix de l'origine dans le cas d'une distribution globalement neutre
- On définit le barycentre des charges positives $q\vec{OP} = \sum_{q_i > 0} q_i \vec{OA}_i$ et négatives $-q\vec{ON} = \sum_{q_i < 0} q_i \vec{OA}_i$
- $\vec{p} = q\vec{OP} - q\vec{ON}$

$$\vec{p} = q\vec{NP}$$

– $\|\vec{p}\|$ s'exprime en C.m
1D = $\frac{1}{3} \times 10^{-29}$ C.m

$$V(M) = \frac{-q}{4\pi\epsilon_0 r^-} + \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^+}$$

$$\text{– Approximation dipolaire } r \gg a : r_-^2 = \|\vec{NM}\|^2 = (\vec{NO} + \vec{OM})^2 = r^2 \left(1 - 2 \frac{\vec{ON} \cdot \vec{OM}}{r^2} + \frac{a^2}{4r^2} \right)$$

$$\text{– D'où } \frac{1}{r^-} \simeq \frac{1}{r} \left(1 + \vec{ON} \cdot \frac{\vec{OM}}{r^2} + o\left(\frac{a}{r}\right) \right)$$

$$\text{– } V(M) = \frac{q\vec{NP} \cdot \vec{OM}}{4\pi\epsilon_0 r^3} = \frac{\vec{p} \cdot \vec{OM}}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Démo

Champ électrostatique dipolaire

$$\text{– } \vec{E} = -\text{grad } V = -\text{grad} \left(\frac{p \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^3} \right) = \frac{2p \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^3} \vec{e}_r + \frac{p \sin \theta}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

$$\text{– Expression intrinsèque : } \vec{E} = \frac{3(\vec{p} \cdot \vec{e}_r)\vec{e}_r - \vec{p}}{4\pi\epsilon_0 r^3} = \frac{3(\vec{p} \cdot \vec{OM})\vec{OM}}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{OM}\|^5} - \frac{\vec{p}}{4\pi\epsilon_0 \|\vec{OM}\|^3}$$

Démo

Forces subies par un dipôle rigide

DEF: Un dipôle est rigide si $\|\vec{p}\|$ peut être considérée constante

$$\vec{F} = (\vec{p} \cdot \text{grad}) \vec{E}$$

Modèle du doublet de charge $\Rightarrow \vec{F} = q\vec{E}(P) - q\vec{E}(N)$
 $\vec{F} \cdot \vec{e}_x = q(E_x(P) - E_x(N))$
 $\triangleq = E_x(x + \frac{\delta x}{2}, \dots) - E_x(x - \frac{\delta x}{2}, \dots) = q \frac{\partial E_x}{\partial x} \delta x + \dots$

$$\vec{\mathcal{M}}(O) = \vec{p} \wedge \vec{E}(M)$$

$\triangleq \mathcal{M}(O) = q\vec{OP} \wedge \vec{E}(P) - q\vec{ON} \wedge \vec{E}(N) : \vec{E}(N \text{ et } P) \approx \vec{E}(M)$

\triangle Le moment résultant est la somme des moments et non le moment de la résultante

Pour un champ uniforme

$$\text{– } \vec{E} = \vec{0}$$

$$\text{– } \vec{\mathcal{M}}(O) = \vec{p} \wedge \vec{E}(M)$$

Propriétés

Énergie potentielle d'un dipôle rigide

$$\text{– Interaction entre paires de charges : } E_{\text{pint}} = qV(P) - qV(N)$$

$$\text{– Même raisonnement que pour la force : } E_{\text{pint}} = q \left(\frac{\partial V}{\partial x} \delta x + \frac{\partial V}{\partial y} \delta y + \frac{\partial V}{\partial z} \delta z \right)$$

\triangle

Propriétés

$$E_{pint} = -\vec{p} \cdot \vec{E}(M)$$

— Energie fournie par l'opérateur pour amener un dipôle depuis l'infini

Autre démo : \vec{p} constant $\Rightarrow \vec{p} \cdot \vec{\text{grad}} \vec{E} \text{grad} (\vec{p} \cdot \vec{E})$

Moment à partir de l' E_p

$$\delta W = \mathcal{M} d\theta = \mathcal{M} d\theta = -dE_p \Rightarrow \mathcal{M} = -\frac{\partial E_p}{\partial \theta}$$

— Un dipôle électrostatique a tendance à s'aligner dans le même sens que le champ \vec{E} qu'il subit

Interactions moléculaires

DEF: Certaines molécules neutres présentent une charge totale nulle mais un moment dipolaire permanent. Elles s'orientent alors dans ce champ électrique et se rapprochent de l'ion \Rightarrow Solvation

— Interaction de Keesom : Dipôle/Dipôle

$$U_{d/d} = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1(O_2) = -p_1 \cdot \vec{E}_2(O_1) = \frac{-3(\vec{p}_1 \cdot \vec{r})(\vec{p}_2 \cdot \vec{r})}{4\pi\epsilon_0 r^5} + \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \simeq \frac{p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

On considère un modèle à deux niveaux. Aligné même sens ou aligné sens opposé $\Rightarrow U = \pm \frac{p^2}{2\pi\epsilon_0 r^3} \Rightarrow \mathbf{P} = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{\pm U}{k_B T}\right)$

Or $\mathbf{P}_{\uparrow\uparrow} + \mathbf{P}_{\uparrow\downarrow} = 1 \Rightarrow Z = 2 \cosh(\beta U)$

$$\langle U_{d/d} \rangle = -U \mathbf{P}_{\uparrow\uparrow} + U \mathbf{P}_{\uparrow\downarrow} \simeq -\frac{U^2}{k_B T} = -\frac{p^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T} \frac{1}{r^6}$$

— Interaction de Debye - Dipôle/Dipôle induit

— Un atome *molécule* peut acquérir un moment dipolaire sous l'effet d'un champ extérieur

Séparation des barycentres positifs et négatifs \Rightarrow Polarisation

— $\vec{p} = \epsilon_0 \alpha \vec{E}$ Réponse instantanée où α est le coefficient de polarisabilité

$$\vec{F} = (\vec{p} \cdot \vec{\text{grad}}) \vec{E}(M) = \epsilon_0 \alpha (\vec{E} \cdot \vec{\text{grad}}) \vec{E}(M) : \begin{cases} (\vec{E} \cdot \vec{\text{grad}}) \vec{E} = \frac{1}{2} \vec{\text{grad}} (\|\vec{E}\|^2) + \vec{\text{rot}} \vec{E} \wedge \vec{E} \\ \vec{\text{rot}} \vec{E} = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \vec{F} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \alpha \vec{\text{grad}} (\|\vec{E}\|^2) = \vec{\text{grad}} \left(\frac{1}{2} \epsilon_0 \alpha \|\vec{E}\|^2 \right) \text{ et } E_p = \frac{1}{2} \epsilon_0 \alpha \|\vec{E}\|^2 = -\frac{\alpha p^2}{32\pi^2 \epsilon_0 r^6}$$

$$U_{VDW} = -\frac{K}{r^6}$$

$$U_{VDW} \Big|_{k_B T}$$

$$\vec{F}_{VDW} = -\frac{K'}{r^7} \vec{e}_r$$

1 Courant électrique

$$i = \frac{dq}{dt}$$

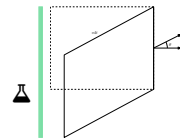
$$\delta i = \vec{j} \cdot \vec{n} dS$$

$$- A = C \cdot s^{-1}$$

$$- \vec{j} = nq\vec{v} \text{ en } \frac{A \cdot m^{-2}}{s} \text{ Chimie}$$

$$- \vec{j} = \sum_i n_i(P, t) q_i \vec{v}_i(P, t)$$

$$- i = \iint_{P \in S} \vec{j} \cdot \vec{n} dS$$



$$\delta^2 q = nvd\tau \cos(\theta) dS \\ \Rightarrow \delta i = nq\vec{v} \cdot \vec{n} dS$$

Définition



Pour des distributions en volume on utilise le vecteur densité de courant \vec{j}

Équation locale de conservation de la charge électrique

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



Bilan de charges sur une tranche

— En **régime stationnaire**

$$- \text{div}(\vec{j}) = 0$$

— Conservation du flux

— Loi des noeuds

Propriétés

Passage de la distribution volumique à surfacique

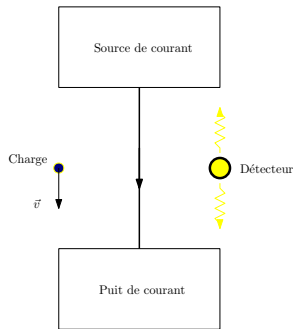
— Épaisseur $\rightarrow 0$

$$- \text{Conservation de la charge : } dI = j\delta dl = j_s dl \Rightarrow \vec{j}_s = \lim_{\delta \rightarrow 0} \vec{j} S$$

“

2 Champ magnétique

Démo



- Dans le référentiel d'une charge immobile, le puit fonctionne avant la source
Le fil se charge et la charge interagit avec lui

$$\begin{cases} ct_1 = L - vt_1 \\ ct_2 = L + vt_2 \end{cases} \Rightarrow \Delta t = \frac{2L}{c} \frac{V}{c}$$

$$- q = -i\Delta t \Rightarrow \lambda = \frac{q}{2L} = -\frac{i}{c} \frac{V}{c}$$

$$- 2\pi r h E_r(r) = \frac{\lambda j}{\epsilon_0} \Rightarrow \vec{E} = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0 r} \vec{e}_r$$

$$- \vec{F} = q\vec{E} = \frac{-qir}{2\pi\epsilon_0 c^2 r} \vec{e}_r \text{ or } \epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$$

$$- \Rightarrow \vec{F} = -\frac{\mu_0 I}{2\pi r} q r \vec{e}_r = \frac{\mu_0 I}{2\pi r} q r \vec{e}_z \wedge \vec{e}_\theta = q \vec{v} \wedge \left(\frac{\mu_0 I}{2\pi r} \vec{e}_\theta \right)$$

$$\vec{F} = q \left(\vec{E}(M) + \vec{v} \wedge \vec{B}(M) \right)$$

$$- \vec{B}(M) = \frac{\mu_0 I}{2\pi r} \vec{e}_\theta$$

- $\Delta \vec{B}$ est un pseudo-vecteur \Rightarrow Symétries \neq

Symétries et invariances

- Symétrie : $D = S_\pi(D)$

$$\begin{cases} \vec{B}_\perp(M') = \vec{B}_\perp(M) \\ \vec{B}_\parallel(M') = -\vec{B}_\parallel(M) \end{cases} \quad \text{D'où si } \mathbf{M} \in (\pi) \Rightarrow \vec{B}(\mathbf{M}) \perp (\pi)$$

- Antisymétrie : $D = S_\pi^*(D) = S_\pi \circ C(D) = C \circ S_\pi(D)$

$$\begin{cases} \vec{B}_\perp(M') = -\vec{B}_\perp(M) \\ \vec{B}_\parallel(M') = \vec{B}_\parallel(M) \end{cases} \quad \text{D'où si } \mathbf{M} \in (\pi) \Rightarrow \vec{B}(\mathbf{M}) \in (\pi)$$

💡 Symétrie est l'opposé à la symétrie usuelle

Définition

3 Équations de la magnétostatique

Équation locale de Maxwell-Ampère pour la magnétostatique

$$\text{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j}(M)$$

\triangle Modifiée si courant variable

Théorème

Équation locale de Maxwell-Thomson

$$\text{div} \vec{B} = 0$$

“ Traduit de l'absence de charges magnétiques isolées

Théorème

Conservation du flux magnétique

⚠ L'orientation de la normale fixe l'orientation de la surface

1. Le flux magnétique à travers une surface fermée est nul
2. Le flux magnétique à travers deux surfaces s'appuyant sur un même contour est identique

$$1. \operatorname{div} \vec{B} = 0 \Rightarrow \oint \vec{B} \cdot \vec{n}_{ext} dS = 0$$

$$2. \Rightarrow \iint_{S_1} \vec{B} \cdot \vec{n}_1 dS + \iint_{S_2} \vec{B} \cdot (-\vec{n}_1) dS = 0$$

“ Le flux magnétique s'exprime en webers : $Wb = T \cdot m^2$

Propriétés

Théorème d'Ampère

$$\oint_{\Gamma} \vec{B}(M) \cdot d\vec{l} = \mu_0 I_{enlace}^{alg}$$

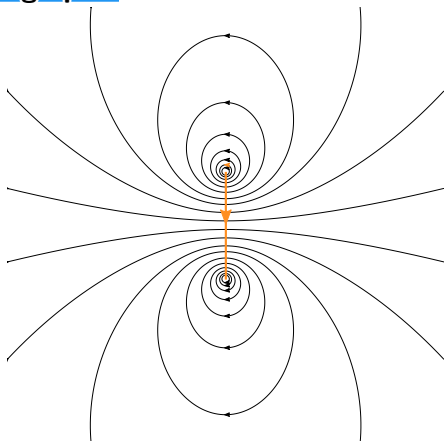
$$- I_{enlace}^{alg} = \oint \vec{j}(P) \cdot \vec{n} dS$$

⚠ Maxwell-Ampère + Stokes

Toujours mentionner l'orientation du contour
💡 ⚠ On en tient compte dans le sens des bornes d'intégration

Théorème

Topographie



- Les lignes de champ sont fermées
- Elles s'enroulent autour des lignes de courant
- Norme plus intense que les lignes de champ se resserrent

Propriétés

Champ magnétique créé par une distribution

- Symétries et invariances *Superposition si besoin*
- Choix d'un contour orienté et calcul de la circulation
- Calcul du courant enlacé algébrique
- Application du théorème

Méthode

💡 On peut relier I et j : $I = \iint \vec{j} \cdot \vec{e}_z dS$

💡 Pour l'écriture sous forme intrinsèque, on exprime le vecteur unitaire sous forme du produit vectoriel des deux autres

Fil rectiligne infini	$\vec{B}(M) = \frac{\mu_0 I}{2\pi r} \vec{e}_\theta$
Solénoïde rectiligne	$\begin{cases} \vec{B}_{ext} = \vec{0} \\ \vec{B}_{int} = \mu_0 \frac{N}{L} I \vec{e}_z \end{cases}$

“

Discontinuité de \vec{B} au passage d'une surface

- $\vec{B}(r = a^+) - \vec{B}(r = a^-) = -\mu_0 \vec{j}_S \wedge \vec{n}$
- $I_{tot} = \frac{N}{L} l I = j_S l \Leftrightarrow j_S = \frac{N}{L} I$

Énergie magnétique

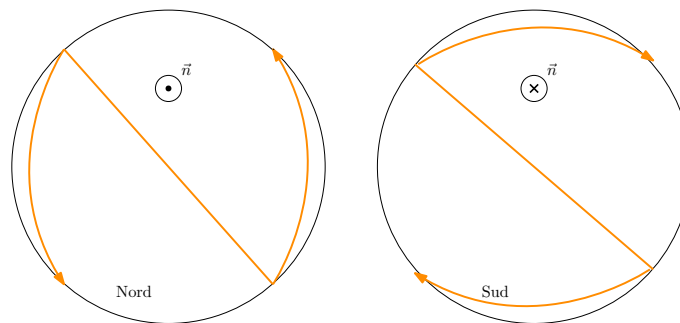
$$E_{vol} = \frac{B^2}{2\mu_0}$$

- E_{vol} est l'énergie magnétique par unité de volume

4 Dipôle magnétique

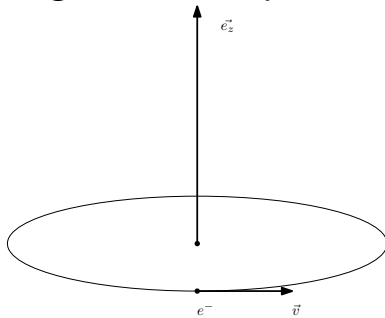
$$\vec{\mu} = IS\vec{n}$$

- \vec{n} est orientée conformément au sens du courant



- On peut assimiler un aimant à une boucle de courant et le représenter par un moment magnétique $\vec{\mu}$

Magnétisme atomique



$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$$

- $\vec{L} = m \overline{OM} \wedge \vec{v}_{\mathcal{R}(M)} = mr^2 \omega \vec{n} = mrv \vec{n}$
- $\vec{\mu} = \frac{-e}{T} \pi R^2 \vec{n} = \frac{-e}{2m} \vec{L}$

- γ est le rapport gyromagnétique
- Pour l'électron $\gamma = \frac{-e}{2m}$

Moment magnétique orbital

- $L_z = m_l \hbar$
- $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \Rightarrow \langle L^2 \rangle = 3 \langle L_z^2 \rangle \Rightarrow \langle L^2 \rangle = 3 \frac{1}{2l+1} \sum_{m_l=-l}^{m_l=l} m_l^2 \hbar^2 \Rightarrow \|\vec{L}\| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$
- $\mu_z = \frac{-e}{2m} m_l \hbar$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2$$

– μ_B est le magnéton de Bohr

- Le nombre magnétique de spin $m_s = \pm 1$ est également associé à un moment magnétique de spin :
 $\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m} \vec{S} = -2\mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar}$. En projection $\mu_{s,z} = \mathbf{P} \mu_B$

Exemple

Actions mécaniques subies par un moment magnétique

$$\vec{F} = (\vec{\mu} \cdot \text{grad}) \vec{B}_{ext}(M)$$

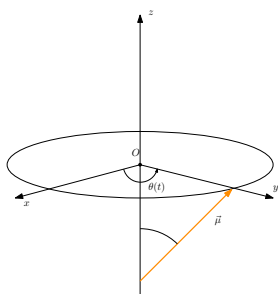
\triangleq Pour un dipôle magnétique rigide

$$\vec{\mathcal{M}} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_{ext}(M)$$

$$E_{pint} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{ext}(M)$$

Propriétés

Mouvement de précession



- $\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \vec{B} \Rightarrow \frac{d\vec{\mu}}{dt} = (-\gamma \vec{B}) \wedge \vec{\mu}$ Précession à $\vec{\Omega} = -\gamma \vec{B}$
- $(\vec{\mu}, \vec{B})$ constant : $\frac{d(\vec{\mu} \cdot \vec{B})}{dt} = \vec{B} \cdot \frac{d\vec{\mu}}{dt} \vec{B} \text{ constant} = \vec{B} \cdot (-\gamma \vec{B} \wedge \vec{\mu}) = 0$
- $\|\mu\| = cste$: $\frac{d\|\vec{\mu}\|}{dt} = 2\vec{\mu} \cdot \frac{d\vec{\mu}}{dt} = 2\vec{\mu} \cdot (-\gamma \vec{B} \wedge \vec{\mu}) = 0$
- $\vec{\mu}$ tourne autour de \vec{B} : $\vec{\mu} = \mu_x \vec{e}_x + \mu_y \vec{e}_y$

$$\begin{cases} \frac{d\mu_x}{dt} = \gamma B \mu_y \\ \frac{d\mu_y}{dt} = -\gamma B \mu_x \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{d^2\mu_x}{dt^2} + \Omega^2 \mu_x = 0 \\ \frac{d^2\mu_y}{dt^2} + \Omega^2 \mu_y = 0 \end{cases}$$

Propriétés

5 Magnétisme

- **Diamagnétisme** : Tous les matériaux acquièrent un moment magnétique *faible* induit de sens opposé au champ magnétique auquel ils sont soumis
- **Paramagnétisme** : Certaines molécules ont un moment magnétique permanent non nul
 - Absence de \vec{B} : L'agitation thermique rend toutes les orientations équiprobables
 \Rightarrow Moment magnétique moyen nul
 - Présence de \vec{B} : Les différents moments magnétiques ont un mouvement de précession
 \Rightarrow Il existe une orientation moyenne dans le champ privilégiée
- **Ferromagnétisme** : Certains matériaux ont un $\vec{\mu} \neq \vec{0}$ en l'absence de champ extérieur
Il est nécessaire qu'ils possèdent des électrons célibataires

Définition

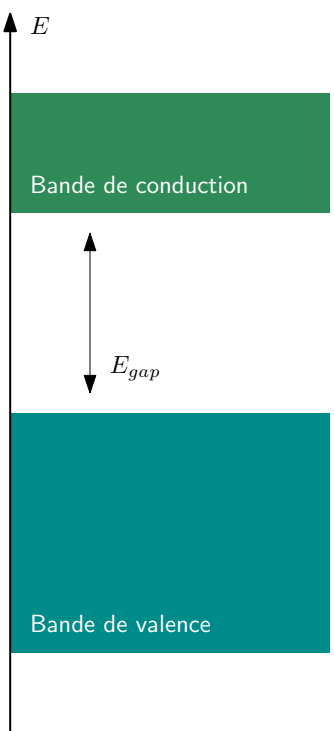
Force d'adhérence

DEF: Force nécessaire pour séparer deux aimants identiques

⚠ Par analyse dimensionnelle $\vec{F} = \frac{B^2 S}{\mu_0}$

1 Conduction

Définition



Le milieu conducteur est constitué de charges mobiles en interaction permanente avec un ensemble de charges fixes dans le référentiel lié au conducteur

La conductivité électrique est un phénomène quantique. Ce sont les collisions avec les défauts qui sont à l'origine de la résistance électrique

Modèle de Drude

Propriétés

- Le comportement du milieu résulte de la somme des comportements individuels des électrons
- Les électrons subissent des collisions instantanées. Après collision, la vitesse d'un électron donné est aléatoire
- Les électrons sont en équilibre thermodynamique avec leur milieu environnant par le biais de collision

Loi d'Ohm locale

Théorème

$$\vec{j} = \gamma \vec{E}$$

$$\gamma = \frac{nq^2\tau}{m} \text{ est la conductivité en } \text{S.m}^{-1} = \Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$$

- ⚡
- $\vec{v}(t_{i+1}) \text{ Avant collision} - \vec{v}(t_i) \text{ Après collision} = \frac{q\vec{E}}{m}(t_{i+1} - t_i)$
 - $\langle \vec{v} \rangle = \langle \vec{v}_i \rangle \simeq 0 + \frac{q\vec{E}}{m} \tau \text{ Durée moyenne entre deux collisions}$
 - $\langle \vec{j} \rangle = nq \langle \vec{v} \rangle = \frac{nq^2\tau}{m} \vec{E}$

Équation du mouvement moyen des électrons

- La probabilité dp qu'un électron subisse une collision entre t et $t + dt$ est $dp = \frac{dt}{\tau}$
- $\vec{p}_i(t + dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) (\vec{p}_i(t) + q\vec{E}dt) + \frac{dt}{\tau} (\vec{p}_{i0} + q\vec{E}dt)$
- En moyennant pour $N \gg 1$: $m \frac{d\vec{v}}{dt}(M, t) = m \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\text{grad}}) \vec{v}(M, t) = q\vec{E}(M, t) - \frac{m}{\tau} \vec{v}(M, t)$

$$\vec{F}_{col} = -\frac{m}{\tau} \vec{v}$$

– \vec{F}_{col} est la force d'interaction avec le réseau cristallin

$$n_{\text{Nombre d'électrons libres par unité de volume dans le cuivre}} = 2 \frac{\mu_{Cu}}{M_{Cu}} \mathcal{N}_A \mid 10^{29} \text{ m}^{-3}$$

Utilisation de la loi d'Ohm locale pour le calcul de résistances

- Calcul de \vec{j} à partir de l'intensité
- Application de la loi d'Ohm locale
- Circulation du potentiel

Conduction unidimensionnelle

- $\vec{j} = \frac{I}{\pi R^2} \vec{e}_z$
- $\vec{E} = \frac{j}{\gamma} = \frac{I}{\gamma \pi R^2} \vec{e}_z$
- $U = V_1 - V_2 = \int_{1 \rightarrow 2} \vec{E} \cdot d\vec{l} \Rightarrow R_{elec} = \frac{l}{\gamma \pi R^2}$

2 Conduction en présence d'un champ magnétique

Loi d'Ohm locale en présence d'un champ magnétique

$$\vec{j} = \gamma \vec{E} + \frac{q\tau}{m} \vec{j} \wedge \vec{B}_0 = \gamma \left(\vec{E} + \frac{1}{nq} \vec{j} \wedge \vec{B}_0 \right)$$

- $R_H = \frac{1}{nq}$, la constante de Hall
- En présence du champ magnétique, les propriétés de conduction ne sont plus isotropes

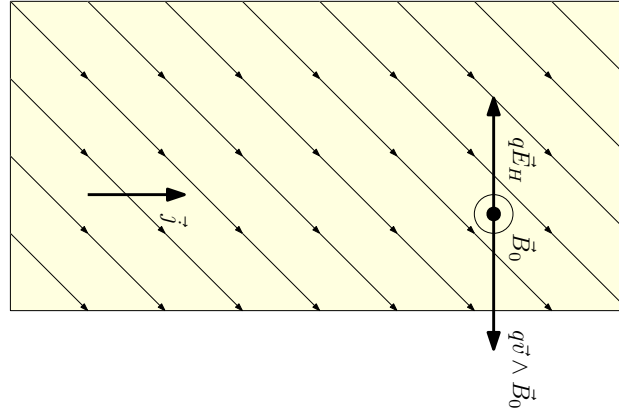
$$\Delta \quad m \frac{d\vec{v}}{dt} = q\vec{E} + q\vec{v} \wedge \vec{B} - \frac{m}{\tau} \vec{v} \Rightarrow \frac{d\vec{j}}{dt} = \frac{q}{m} \vec{j} \wedge \vec{B}_0 - \frac{\vec{j}}{\tau} \text{ puis évaluation en régime stationnaire}$$

“ Peut s'écrire sous forme matricielle en faisant apparaître la matrice de conductivité

Effet Hall

- On étudie un conducteur de la forme d'un ruban très peu épais, peu large et très allongé
La géométrie impose un courant $\vec{j} = j_x \vec{e}_x$

- $\vec{j} = \frac{I}{L_x L_y} \rightarrow \begin{cases} E_x = \frac{j_x}{\gamma} \\ E_y = R_H j_x B_0 \end{cases}$
- Le champ transverse est le champ de Hall : $\vec{E}_H = -R_H \vec{j} \wedge \vec{B}_0$
- $U_H = V_A - V_B = \int_A^B = E_H L_y = \frac{R_H}{L_z} B_0 I$



3 Forces de Laplace

Charge	Densité volumique	Charge électrique	Vitesse	PFD
Fixe = ions	n	q	\vec{V}	$M\vec{a} = q\vec{E} + q\vec{V} \wedge \vec{B} + \frac{m}{\tau}\vec{v}$
Mobile = e^-	n	$-q$	$\vec{V} + \vec{v}$	$m\vec{a} = -q\vec{E} - q(\vec{v} + \vec{V}) \wedge \vec{B} - \frac{m}{\tau}\vec{v}$
– $\sum \text{PFD} : dN(m + M)\vec{a} = -dNq\vec{v} \wedge \vec{B} = -(nq\vec{v} \wedge \vec{B})d\tau = \vec{j} \wedge \vec{B}d\tau$ où $\vec{j} = -nq\vec{v}$				
– PFD : $(\vec{v} + \vec{V})nd\tau \times (1) + \vec{v}nd\tau(2)$				
$\Rightarrow nd\tau \frac{dE_{ctot}}{dt} = -nq\vec{V} \cdot \vec{E}d\tau - nd\tau \frac{m}{\tau} \vec{v}^2 = \vec{j} \cdot \vec{E}d\tau - \frac{nm}{\tau} v^2 d\tau$				


$$d\vec{F}_{Laplace} = (\vec{j} \wedge \vec{B})d\tau$$

– Pour une distribution en volume

$$d\vec{F}_{Laplace} = I d\vec{l} \wedge \vec{B}$$

– Pour une distribution linéique

$$d\mathcal{P}_{Champ \rightarrow Matière} = \vec{j} \cdot \vec{E}d\tau$$

 En régime stationnaire : $\vec{j} \cdot \vec{E}d\tau + d\mathcal{P}_{col}$

La puissance cédée par le champ à la matière est dissipée par effet Joule lors des collisions

1 Équations de Maxwell

Équations de Maxwell

Équation	Statique	Dynamique	Forme intégrale
Maxwell-Faraday	$\star \quad \vec{\text{rot}} \vec{E} = \vec{0}$	$\vec{\text{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$	Loi de Faraday $\oint_{\Gamma} \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{d\phi_{\vec{B}}}{dt}$
Maxwell-Gauss		$\text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$	Théorème de Gauss $\oiint_S \vec{E} \cdot \vec{n}_{ext} = \frac{Q_{int}}{\epsilon_0}$
Maxwell-Thomson		$\text{div} \vec{B} = 0$	Conservation du flux de \vec{B} $\iint_S \vec{B} \cdot \vec{n}_{ext} dS = 0$
Maxwell-Ampère	$\star \quad \vec{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$	$\vec{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$	Théorème d'Ampère généralisé $\oint \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_0 I_{enclacée}^{alg} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{d\phi_{\vec{E}}}{dt}$

Théorème

“ Dans Maxwell-Ampère $\epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ est le courant de déplacement

△

$\vec{\text{rot}} \vec{E} \neq \vec{0} \Rightarrow$ Pas de potentiel tel $\vec{E} = -\text{grad } V$

Phénomène de propagation

$$\mu_0 \epsilon_0 c^2 = 1$$

- Permittivité du vide : $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{F.m}^{-1}$
- Perméabilité magnétique du vide : $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{T.m}^{-1}$

Théorème

“ $\rho(M, t) = \epsilon_0 \text{div} \vec{E} \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = \text{div} \left(\vec{\text{rot}} \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{j} \right) = -\text{div} \vec{j}$
 On retrouve l'équation locale de conservation de la charge

2 Propagation des ondes électromagnétiques dans le vide



Équation de propagation pour $\vec{A} \Rightarrow$ Calcul de $\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}}\vec{A})$

Démo

$$- \overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}}\vec{E}) = \overrightarrow{\text{rot}}\left(-\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}\right) \Rightarrow \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div}\vec{E}) - \Delta\vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t}(\overrightarrow{\text{rot}}\vec{B})$$

$$\Delta\vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

- Equation d'onde

$$- \epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$$

$$- \text{De même } \Delta\vec{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$



Pour relier une variable à l'autre on injecte dans l'équation de Maxwell faisant apparaître l'inconnue dérivée du temps

Onde plane progressive

$$- \text{La solution générale est : } \vec{E}(M, t) = \vec{E}_+\left(t - \frac{x}{c}\right) + \vec{E}_-\left(t + \frac{x}{c}\right)$$

$$- \vec{E}\left(t - \frac{x}{c}\right) = E_0 (f_x(\alpha)\vec{e}_x + f_y(\alpha)\vec{e}_y + f_z(\alpha)\vec{e}_z)$$

$$- \text{div}\vec{E} = E_0 \frac{df_x}{d\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial x} = 0 \Rightarrow f_x(\alpha) = \text{cste} = 0$$

$$- \overrightarrow{\text{rot}}\vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \Leftrightarrow \begin{vmatrix} 0 \\ \frac{E_0}{c} f'_z(\alpha) \\ -\frac{E_0}{c} f'_y(\alpha) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -\frac{\partial B_x}{\partial t} = -\frac{dB_x}{d\alpha} \\ -\frac{\partial B_y}{\partial t} = -\frac{dB_y}{d\alpha} \\ -\frac{\partial B_z}{\partial t} = -\frac{dB_z}{d\alpha} \end{vmatrix}$$

$$- \text{Finalement } \vec{E} = E_0 \begin{vmatrix} 0 \\ f_y\left(t - \frac{x}{c}\right) \\ -f_z\left(t - \frac{x}{c}\right) \end{vmatrix} \text{ et } \vec{B} = \frac{E_0}{c} \begin{vmatrix} 0 \\ -f_z\left(t - \frac{x}{c}\right) \\ f_y\left(t - \frac{x}{c}\right) \end{vmatrix}$$

$$- \begin{cases} \vec{E} \cdot \vec{e}_x = 0 \\ \vec{B} \cdot \vec{e}_x = 0 \end{cases} \Rightarrow \text{Onde transverse}$$

$$- \vec{E} = \vec{B} = 0 \Rightarrow \vec{E} \text{ et } \vec{B} \text{ sont orthogonaux}$$

$$- \frac{\|\vec{E}\|}{\|\vec{B}\|} = c$$

Relation de structure

$$c\vec{B} = \vec{e}_x \wedge \vec{E}$$

\triangle N'utiliser que pour les ondes planes

Démo

Relation de dispersion

$$- \begin{cases} \vec{E}(x, t) = E_0 \exp(i(\omega t - \underline{k}x)) \vec{e}_y \\ \vec{B}(x, t) = \frac{E_0}{c} \exp(i(\omega t - \underline{k}x)) \vec{e}_z \end{cases} \Rightarrow \underline{k} = \pm \frac{\omega}{c}$$

$$- v_\varphi = \frac{\omega}{k} = c \Rightarrow \text{Propagation libre non dispersive}$$

Démo



Un changement de milieu ou de conditions aux limites peut modifier la relation de dispersion

Transfert d'énergie électromagnétique

$$\frac{\partial u_{em}}{\partial t} + \text{div} \vec{\Pi}(M, t) = 0$$

– $\vec{\Pi}(M, t) = \vec{E} \wedge \frac{1}{\mu_0} \vec{B}$ est le vecteur de Poynting en W.m^{-2}
Vecteur densité de courant d'énergie électromagnétique

“ Dans un milieu où il existe des courants, l'équation se réécrit : $\frac{\partial u_{em}}{\partial t} + \text{div} \vec{\Pi}(M, t) = -\vec{j} \cdot \vec{E}$

– Maxwell-Ampère $\Rightarrow \vec{E} \cdot \vec{\text{rot}} \frac{1}{\mu_0} \vec{B} = \epsilon_0 \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \epsilon_0 \|\vec{E}\|^2 \right)$

– Formule d'analyse vectorielle $\Rightarrow \text{div} \left(\frac{1}{\mu_0} \vec{B} \wedge \vec{E} \right) = \vec{E} \cdot \vec{\text{rot}} \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \frac{\vec{B} \cdot \vec{\text{rot}} \vec{E}}{\mu_0} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \epsilon_0 \|\vec{E}\|^2 + \frac{1}{2} \frac{\|\vec{B}\|^2}{\mu_0} \right)$ On identifie u_{em}

$$\mathcal{P} = \iint_S \vec{\Pi}(M, t) \cdot \vec{n} dS$$

– \mathcal{P} est la puissance électromagnétique transférée à travers la surface S

Dans le cas d'onde plane progressive harmonique $\langle u_{em} \rangle = \frac{1}{2} \epsilon_0 \frac{1}{2} |\underline{E}_0|^2 + \frac{1}{2\mu_0} \frac{1}{2} |\underline{B}|^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2$

“ $\langle \vec{\Pi} \rangle = \langle \vec{E} \wedge \frac{\vec{B}}{\mu_0} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \left(\vec{E} \wedge \frac{\vec{B}^*}{\mu_0} \right) = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_0^2 \vec{e}_x$

Interprétation corpusculaire : $\langle u_{em} \rangle = \langle n \rangle \hbar \omega \Rightarrow \langle n \rangle = \frac{\epsilon_0 E_0^2}{2 \hbar \omega}$

“ On peut définir une quantité de mouvement par unité de volume : $\langle \vec{g} \rangle = \langle n \rangle \hbar k \vec{e}_x = \frac{\langle u_{em} \rangle}{c} \vec{e}_x = \frac{\langle \vec{\Pi} \rangle}{c^2} \vec{e}_x = \langle \epsilon_0 \vec{E} \wedge \vec{B} \rangle$

Propriétés

Etats de polarisation

DEF: Définition

Polarisation	Expression
Elliptique	$\vec{E} = E_{0x} \cos \left(\omega t - \frac{\omega}{c} x \right) \vec{e}_x + E_{0y} \cos \left(\omega t - \frac{\omega}{c} x + \varphi \right) \vec{e}_y$
Circulaire	$\vec{E} = E_0 \cos \left(\omega t - \frac{\omega}{c} x \right) \vec{e}_x + E_0 \cos \left(\omega t - \frac{\omega}{c} x + \varphi \right) \vec{e}_y$
Rectiligne	$\vec{E} = E_{0x} \cos \left(\omega t - \frac{\omega}{c} x \right) \vec{e}_x + E_{0y} \cos \left(\omega t - \frac{\omega}{c} x \right) \vec{e}_y$

“ Une polarisation rectiligne peut s'exprimer comme somme de polarisations circulaires et inversement Bases

Propriétés

Déterminer le sens de polarisation

- On se place par exemple en $z = 0$
- On représente $\vec{E}(z = 0, t)$ pour $\omega t = 0$ et $\omega t = \frac{\pi}{2}$ et on constate dans quel sens tourne l'ellipse

Sens	Direct	Indirect
Polarisation	Gauche	Droite

Méthode

3 ARQS

Définition

DEF: Situation où les effets de propagation sont négligeables

$$\tau \gg \frac{L}{c}$$

- Extension spatiale : L
- Temps caractéristique : τ

Approximations

On adimensionne les équations de Maxwell

$$\overrightarrow{\text{rot}}' \vec{E}' = -\frac{L}{c\tau} \frac{cB_0}{E_0} \frac{\partial \vec{B}'}{\partial t'}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}' \vec{B}' = \frac{L}{B_0} \mu_0 \vec{j} + \frac{L}{c\tau} \frac{cE_0}{B_0} \frac{\partial \vec{E}'}{\partial t'}$$

Approximation	Electroquasistatique	Magnétoquasistatique <i>Très courant</i>
Expression	$E_0 \gg cB_0$	$cB_0 \gg E_0$
Équations de Maxwell	$\begin{cases} \overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = \vec{0} \\ \text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \text{div} \vec{B} = 0 \\ \overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \end{cases}$	$\begin{cases} \overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \text{div} \vec{B} = 0 \\ \overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \vec{0} \end{cases}$

Propriétés

Au lieu d'utiliser l'expression locale avec $\overrightarrow{\text{rot}}$ ou div on peut avantageusement revenir aux formes intégrales

1 Propriétés

Définition

DEF: Un plasma est un gaz où tout ou partie des atomes sont totalement ionisés

- On le caractérise par
 1. Sa densité électronique
 2. Sa température

Définie à partir de la vitesse quadratique moyenne $u_e^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_e}}$

Propriétés

Longueur d'écran de Debye

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{2n_{e0} e^2}}$$



- Densité électronique avec Maxwell-Boltzmann
- Densité volumique de charge linéarisée
- Équation de Poisson en faisant apparaître une longueur caractéristique

A une échelle spatiale supérieure à la longueur de Debye, on peut considérer le plasma comme électriquement neutre

Démonstration

Pulsation plasma

Bilan de charges dans une petite tranche en déplacement

- Conservation de la charge : $n_e = n_{e0} \left(1 - \frac{\partial \xi}{\partial x}\right)$
- Densité volumique de charge : $\rho(x, t) = n_{e0} e_{ions} + n_e(x, t)(-e)e^- = n_{e0} e \frac{\partial \xi}{\partial x}$
- Champ électrique résultant : $\begin{cases} \text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \vec{E}(M) = E(x, t) \vec{e}_x \end{cases} \Rightarrow E(x, t) = \frac{n_{e0} e}{\epsilon_0} \xi(x, t) + \text{cste} = 0$
- Équation du mouvement : $n_{e0} S dx m \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = n_{e0} S dx (-e) E(x, t) \Rightarrow \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -\frac{n_{e0} e^2}{m \epsilon_0} \xi(x, t)$

$$\omega_P = \sqrt{\frac{n_{e0} e^2}{m \epsilon_0}}$$

- ω_P est la pulsation plasma
- Seul $\omega \approx \omega_P$ peut exciter des oscillations de ρ

Démonstration

Paramètre plasma

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m u_e^{*2} = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\Lambda \propto \left(\frac{\langle e_c \rangle}{\langle e_p \rangle} \right)^3$$

$$4\pi \bar{d}^3 n_{e0} = 1 \Rightarrow \bar{n}_{e0} \Rightarrow \langle e_p \rangle = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 n_{e0}^{-\frac{1}{3}}}$$

Un plasma dilué est à n_{e0} faible soit $\Lambda \gg 1$

2 Propagation d'une onde électromagnétique

Hypothèses

Propriété	Repos	Perturbation
Densité électronique	n_{e0}	$n(M, t) = n_{e0} + n_1(M, t)$
Champ électrique	$\vec{E}_0(M) = \vec{0}_{Neutralité}$	$\vec{E}(M, t) = \vec{E}_1(M, t)$
Champ magnétique	$\vec{B}_0 = \vec{0}_{Non\ magnétisé}$	$\vec{B}(M, t) = \vec{B}_1(M, t)$
Courants électriques	$\vec{j}_0(M) = \vec{0}_{Charges\ immobiles}$	$\vec{j}(M, t) = \vec{j}_1(M, t) = -n_e(M, t)e\vec{v}(M, t)$
Pression	P_0	$P(M, t) = P_0 + p_1(M, t)$

Propriétés

Équations fondamentales linéarisées

- Equations de Maxwell

$$\begin{cases} \vec{\text{rot}} \vec{E}_1 = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \text{div} \vec{E}_1 = -e \frac{n_1}{\epsilon_0} \\ \text{div} \vec{B}_1 = 0 \\ \vec{\text{rot}} \vec{B}_1 = -\mu_0 n_e e \vec{v}_1 + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}_1}{\partial t} \end{cases}$$
- Equation locale de conservation de la charge : $\frac{\partial(-en_1)}{\partial t} + \text{div}(-en_e \vec{e}_1) = 0 \Rightarrow \frac{\partial n_1}{\partial t} + \text{div}(n_e \vec{v}_1) = 0$
 → Linéarisation : $\frac{\partial n_1}{\partial t} + n_{e0} \text{div}(\vec{v}_1) = 0$
- Equation du mouvement des électrons 2 approches

Mécanique des fluides	$n_e m \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} + n_e m (\vec{v}_1 \cdot \vec{\text{grad}}) \vec{v}_1 = -\vec{\text{grad}} p_1 - n_e e \vec{E}_1 - n_e e \vec{v}_1 \wedge \vec{B}$
	→ Linéarisation $n_{e0} m \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = -\vec{\text{grad}} p_1 - n_{e0} e \vec{E}_1$
PFD à 1 e ⁻	$m \frac{d\vec{v}_1}{dt} = -e \vec{E} - e \vec{v}_1 \wedge \vec{B}_1$

Justification de la simplification de \vec{B} : $\frac{\|n_e e \vec{v}_1 \wedge \vec{B}_1\|}{\|n_e e \vec{E}_1\|} = \frac{v_1 B_1}{E_1} \sim \frac{v_1}{c} \ll 1$

Propriétés

Cas d'une onde transverse électrique

On choisit \vec{E} de la forme $\vec{E}_1(M, t) = E_0 e^{i(\omega t - \underline{k}x)} \vec{e}_y$

- Maxwell-Gauss $\Rightarrow \text{div} \vec{E}_1 = \frac{\partial E_y}{\partial y} = 0_{Transverse} = \frac{n_1(x, t)e}{\epsilon_0} \Rightarrow n_1(x, t) = 0$
- Conservation de la charge : $\text{div} \vec{v}_1 = 0$
- Divergence de l'équation du mouvement : $n_{e0} m \frac{\partial}{\partial t} (\text{div} \vec{v}_1) = -\Delta p_1 - n_{e0} \text{div} \vec{E}_1 \Rightarrow \Delta p_1 = 0$
 $p_1(M, t) = p_{10} e^{i(\omega t - \underline{k}x)} \Rightarrow p_1 = 0$
- Densité de courant : $\vec{j}_1 = -n_{e0} e \vec{v}_1(M, t) \Rightarrow m \frac{\partial \vec{j}_1}{\partial t} = n_{e0} e^2$

$$\frac{\partial \vec{j}_1}{\partial t} = \frac{n_{e0} e^2}{m} \vec{E}_1 = \epsilon_0 \omega_P^2 \vec{E}_1 \quad \left| \quad - \omega_P = \sqrt{\frac{n_{e0} e^2}{m \epsilon_0}}$$

Démo

« $\mathcal{P}_{champ \rightarrow Matière} = \langle \vec{j}_1 \cdot \vec{E}_1 \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{j}_1 \cdot \vec{E}_1^*) = \frac{1}{2} \text{Re}(\gamma) |\vec{E}_1|^2 = \frac{1}{2} \text{Re}(\gamma) |\vec{E}_1|^2 = 0 \Rightarrow \text{Aucun transfert d'énergie}$

Equation de propagation du champ électrique

- Maxwell-Ampère dérivé : $\text{rot} \left(\frac{\partial \vec{B}_1}{\partial t} \right) = \mu_0 \epsilon_0 \omega_P^2 \vec{E}_1 + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}_1}{\partial t^2}$
- $\text{rot}(\text{rot} \vec{E}_1) = -\text{rot} \left(\frac{\partial \vec{B}_1}{\partial t} \right) = \text{grad} \text{div} \vec{E}_1 - \Delta \vec{E}_1$

$$\Delta \vec{E}_1 = \frac{\omega_P^2}{c^2} \vec{E}_1 + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}_1}{\partial t^2}$$

- Relation de dispersion : $\underline{k}^2 = \frac{\omega^2 - \omega_P^2}{c^2}$

$$\underline{n}(\omega) = \frac{c \underline{k}(\omega)}{\omega} = \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_P}{\omega} \right)^2}$$

- \underline{n} est l'indice complexe du plasma
- $\text{Re}(\underline{n})$ est l'indice de réfraction
- $\text{Im}(\underline{n})$ est l'indice d'extinction

Démo

Zone de transparence $\omega > \omega_P$

- $\underline{k} = \pm \frac{\omega}{c} \sqrt{1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2}} = \pm \frac{\omega \underline{n}}{c}$
- $v_\varphi = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{\underline{n}}$
- $v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{kc^2}{\omega} = \frac{c^2}{v_\varphi} = nc$

$$\begin{cases} \vec{E}_1 = E_0 \exp \left(\left(\omega t - \underline{n} \frac{\omega x}{c} \right) \right) \vec{e}_y \\ \vec{B}_1 = E_0 \frac{\underline{n}}{c} \exp \left(\left(\omega t - \underline{n} \frac{\omega x}{c} \right) \right) \vec{e}_{y \text{ Maxwell}} \end{cases}$$

$$\vec{B}_1 = \frac{\vec{e}_x \wedge \vec{E}_1}{v_\varphi}$$

- Relation de structure
- $(\vec{u}, \vec{E}_1, \vec{B}_1)$ est un trièdre direct
- $\|\vec{B}_1\| = \frac{\|\vec{E}_1\|}{v_\varphi}$

$$\langle \vec{\Pi}(M, t) \rangle = \langle \vec{E}_1 \wedge \frac{\vec{B}_1}{\mu_0} \rangle = \frac{1}{2} \epsilon_0 c n E_0^2 \vec{e}_x$$

Propriétés

Zone d'opacité $\omega < \omega_P$

- $\underline{k} = -ik''$ où $k'' = \pm \frac{\omega}{c} \sqrt{1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2}} = \pm \frac{\omega \underline{n}}{c}$
- $\underline{n} = -in''$ où $n'' = \pm \sqrt{\frac{\omega_P^2}{\omega^2} - 1}$

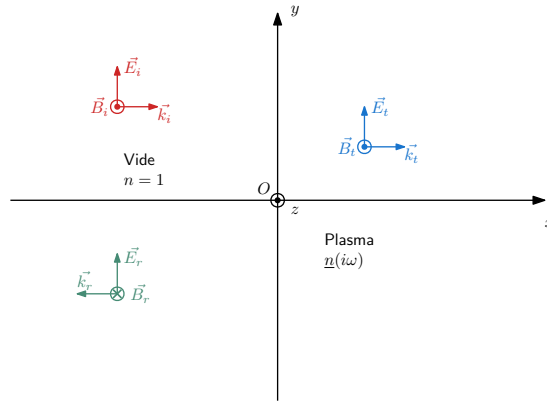
$$\begin{cases} \vec{E}_1 = E_0 \exp \left(\left(\omega t + in'' \frac{\omega x}{c} \right) \right) \vec{e}_y \\ \vec{E}_1(M, t) = E_0 e^{\left(-\frac{x}{\delta} \right)} \cos(\omega t) \vec{e}_{y_\delta} = \frac{c}{n'' \omega} \text{ Evanescente} \\ \vec{B}_1 = \vec{E}_1(M, t) = \frac{E_0}{\delta \omega} e^{\left(-\frac{x}{\delta} \right)} \sin(\omega t) \vec{e}_{y \text{ Maxwell}} \end{cases}$$

$$\langle \vec{\Pi}(M, t) \rangle = \langle \vec{E}_1 \wedge \frac{\vec{B}_1}{\mu_0} \rangle = 0 \Rightarrow \text{Onde stationnaire}_{\text{Pas de vitesse de groupe ou de phase}}$$

Propriétés

Réflexion sur un plasma en incidence normale

Démo



$$x \geq 0$$

$$\begin{aligned} - \vec{E}(x \leq 0, t) &= E_0 e^{i(\omega t - \frac{\omega x}{c})} \vec{e}_y + \underline{r} e^{i(\omega t + \frac{\omega x}{c})} \vec{e}_y \\ - \vec{B}(x \leq 0, t) &= \frac{E_0}{c} e^{i(\omega t - \frac{\omega x}{c})} \vec{e}_z - \underline{r} \frac{E_0}{c} e^{i(\omega t + \frac{\omega x}{c})} \vec{e}_z \end{aligned}$$

$$x \leq 0$$

$$\begin{aligned} - \vec{E}(x \geq 0, t) &= \underline{t} E_0 e^{i(\omega t - \underline{n} \frac{\omega x}{c})} \vec{e}_y \\ - \vec{B}(x \geq 0, t) &= \frac{\underline{n}}{c} \underline{t} E_0 e^{i(\omega t - \underline{n} \frac{\omega x}{c})} \vec{e}_z \end{aligned}$$



S'aider d'un schéma pour le changement de signe de \vec{B} et de l'onde réfléchie

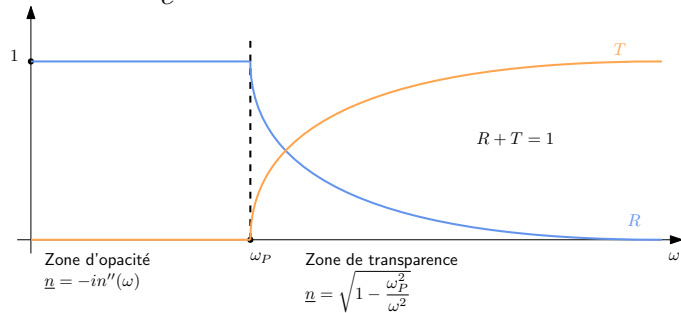
- Continuité de la **composante tangentielle du champ électrique** en $x = 0$

$$E_y(x = 0^-) = E_y(x = 0^+) \Rightarrow E_0(1 + \underline{r})e^{i\omega t} = \underline{t}E_0e^{i\omega t} \Rightarrow (1 + \underline{r}) = \underline{t}$$

- Continuité de la **composante normale du champ magnétique** en $x = 0$

$$B_z(x = 0^-) = B_z(x = 0^+) \Rightarrow \frac{E_0}{c}(1 - \underline{r})e^{i\omega t} = \underline{n} \underline{t} \frac{E_0}{c} e^{i\omega t} \forall t \Rightarrow 1 - \underline{r} = \underline{n} \underline{t}$$

$$\begin{cases} \underline{t} = \frac{2}{1 + \underline{n}} \\ \underline{r} = \frac{1 - \underline{n}}{1 + \underline{n}} \end{cases}$$



$$- \langle \vec{\Pi}_i \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \left(\vec{E}_i \wedge \frac{\vec{B}_i^*}{\mu_0} \right) = \frac{1}{2\mu_0} \frac{E_0^2}{c} \vec{e}_x = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_0^2 \vec{e}_z$$

$$- \langle \vec{\Pi}_r \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \left(\vec{E}_r \wedge \frac{\vec{B}_r^*}{\mu_0} \right) = -\frac{1}{2} \epsilon_0 c |\underline{r}|^2 E_0^2 \vec{e}_x$$

$$- \langle \vec{\Pi}_t \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \left(\vec{E}_t \wedge \frac{\vec{B}_t^*}{\mu_0} \right) = \frac{1}{2} \frac{E_0^2}{\mu_0 c} |\underline{t}|^2 \text{Re}(\underline{n}) \vec{e}_x$$

$$- R = \frac{\|\langle \vec{\Pi}_r \rangle\|}{\|\langle \vec{\Pi}_i \rangle\|} = |\underline{r}|^2 = \left| \frac{1 - \underline{r}}{1 + \underline{r}} \right|^2$$

$$- T = \frac{\|\langle \vec{\Pi}_t \rangle\|}{\|\langle \vec{\Pi}_i \rangle\|} = \text{Re}(\underline{n}) |\underline{t}|^2 = \frac{4 \text{Re}(\underline{n})}{|1 + \underline{r}|^2}$$

Démo

Onde électromagnétique plane longitudinale

$$\vec{E}(M, t) = E_0 e^{i(\omega t - kx)} \vec{e}_x$$

- Equation du mouvement des électrons : $nm \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + nm(\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v} = -ne\vec{E} - ne(\vec{v} \wedge \vec{B})$

$$\text{Linéarisation} \rightarrow n_{e0} m \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = -n_{e0} e \vec{E}_1 \Rightarrow \frac{\partial \vec{j}_1}{\partial t} = \epsilon_0 \omega_P^2 \vec{E}_1$$

- Champ magnétique : $\text{rot} \vec{E}_1 = -\frac{\partial \vec{B}_1}{\partial t} = \vec{0}$

\vec{B} est indépendant du temps \Rightarrow Or c'est un phénomène ondulatoire $\Rightarrow \vec{B}_1 = \vec{0}$

- Equation différentielle vérifiée par ρ , la densité électronique

💡 On utilise **toujours** : $\text{div} \vec{E}_1 = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_1 = 0, \frac{\partial \vec{j}_1}{\partial t} = \epsilon_0 \omega_P^2 \vec{E}_1$

Démo

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} + \omega_P^2 \rho_1 = 0 \Rightarrow \text{En complexes } \underline{\rho}_1(\omega_P^2 - \omega^2) = 0 \Rightarrow \begin{cases} \omega = \omega_P \Rightarrow \underline{\rho}_1 \neq 0 \\ \omega \neq \omega_P \Rightarrow \underline{\rho}_1 = 0 \end{cases}$$

$$- \text{ Pulsation : } \operatorname{div} \vec{E}_1 = -i\underline{k}E_0 e^{i(\omega t - \underline{k}x)} = \frac{\rho_1}{\epsilon_0} \Rightarrow \underline{\rho}_1 = -i\underline{k}\epsilon_0 E_0 e^{i(\omega t - \underline{k}x)}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \omega = \omega_P : \underline{\rho}_1 = -i\underline{k}e^{i(\omega t - \underline{k}x)} \\ \omega \neq \omega_P : E_0 = 0 \Rightarrow \vec{E}_1 = \vec{0} \text{ et } \vec{j}_1 = \vec{0} \end{cases}$$

L'onde est électrostatique $\Rightarrow \forall k, \omega = \omega_P$. La vitesse de groupe est nulle \Rightarrow Pas de vraie propagation

Induction	Champ magnétique	Conducteur
Neumann	Variable dans le temps	Immobile
Lorentz	Stationnaire	Mobile

– On se place dans le cadre de la magnétostatique

$$\begin{cases} \vec{\text{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \text{div} \vec{B} = 0 \\ \vec{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \vec{j} \end{cases}$$

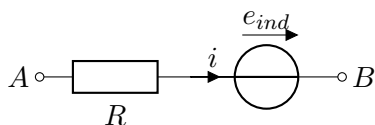
Loi de Lenz

Les effets magnétiques, électrocinétiques et mécaniques de l'induction sont orientés de façon à s'opposer à ses causes

1 Induction de Neumann

Loi de Faraday

$$e_{ind} = \oint_C \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{d\phi_{\vec{B}}}{dt}$$



– e_{ind} est la force électromotrice induite
 Δ Maxwell-Faraday sous forme intégrale

Δ i et e_{ind} sont dans le même sens

Courants de Foucault

On peut utiliser une description locale *Non modélisable par un circuit*

- Calcul de \vec{E} avec Maxwell-Faraday
- Loi d'Ohm locale : $\vec{j}(M, t) = \gamma \vec{E}(M, t)$

Les courants induits sont appelés courants de Foucault

Inductance propre

Un circuit parcouru par un courant crée un champ magnétique auquel il est alors soumis

- On définit $\phi_{propre} = \iint_S \vec{B}(t) \cdot \vec{n} dS$
- Maxwell-Ampère impose une relation linéaire entre $\phi_{\vec{B}}$ et i

$$\phi_{propre} = Li(t)$$

- L est le coefficient d'inductance propre
 i change de signe $\Rightarrow \phi$ aussi
 $\Leftrightarrow L$ ne dépend pas des orientations

Inductance mutuelle

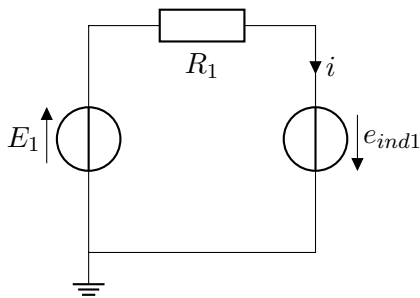
En considérant deux circuits en interaction

$$\begin{cases} \phi_{1 \rightarrow 2} = Mi_1 \\ \phi_{2 \rightarrow 1} = Mi_2 \end{cases}$$

- M est le coefficient d'inductance mutuelle
 Il dépend de la géométrie et de l'orientation des circuits
 Son signe dépend des orientations
 On calcule de flux de \vec{B}_1 induit par C_1 à travers C_2
 - $\phi_{1 \rightarrow 2} = M_{12}i_1(t)$
 - $\phi_{2 \rightarrow 1} = M_{21}i_2(t)$ De même
 Le théorème de Neumann donne $M_{12} = M_{21}$

Aspects énergétiques pour deux circuits couplés

- Lois de Faraday :
$$\begin{cases} e_{ind1} = -\frac{d(\phi_{propre1} + \phi_{2 \rightarrow 1})}{dt} = -L_1 \frac{di_1}{dt} - M \frac{di_2}{dt} \\ e_{ind2} = -\frac{d(\phi_{propre2} + \phi_{1 \rightarrow 2})}{dt} = -L_2 \frac{di_2}{dt} - M \frac{di_1}{dt} \end{cases}$$
- Circuits



$$\begin{aligned} - E_1 &= R_1 i_1 + L_1 \frac{di_1}{dt} + M \frac{di_2}{dt} \\ - E_2 &= R_2 i_2 + L_2 \frac{di_2}{dt} + M \frac{di_1}{dt} \end{aligned}$$

- Bilan de puissance instantanée On forme $E_j i_j$ puis on somme les deux équations

$$E_1 i_1 + E_2 i_2 = R_1 i_1^2 + R_2 i_2^2 + \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} L_1 i_1^2 + M i_1 i_2 + \frac{1}{2} L_2 i_2^2 \right)$$

\mathcal{P} fournie par les générateurs

\mathcal{P} dissipée par effet Joule

Énergie magnétique stockée

$$U_{mag}(t) = \frac{1}{2} L_1 i_1^2 + M i_1 i_2 + \frac{1}{2} L_2 i_2^2$$

- $U_{mag}(t)$ est l'énergie magnétique stockée dans les deux circuits à t

On écrit la puissance dissipée par effet Joule : $d\mathcal{P}_J = \vec{j} \cdot \vec{E} d\tau$

2 Induction de Lorentz

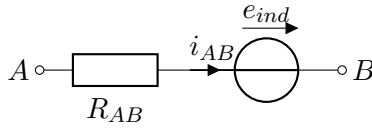
On considère le volume formé par le déplacement du circuit pendant dt

- $\phi_{sortant} = \phi(t + dt) - \phi(t) + d\phi_{lat} = 0$
- $\Rightarrow \frac{d\phi}{dt} dt + d\phi_{lat} = 0 \Rightarrow \frac{d\phi}{dt} = -\frac{d\phi_{lat}}{dt}$
- $\text{💡 } \vec{n}_{lat} dS_{lat} = d\vec{l} \wedge \vec{v} dt \Rightarrow \text{Calcul de } \phi_{lat}$

$$e_{ind} = -\frac{d\phi}{dt} = \oint_C (\vec{v}(t) \wedge \vec{B}) \cdot d\vec{l}$$

– On définit $\vec{E}_m(M, t) = \vec{v}(M, t) \wedge \vec{B}(M)$
Le champ électromagnétique de Lorentz Δ HP

Loi d'Ohm généralisée



$$u_{AB} = R_{AB}i_{AB} - e_{ind}$$

Δ i et e_{ind} sont dans le même sens

Couplage électromécanique parfait



– Le courant parcouru par un courant est un mouvement \Rightarrow Forces de Laplace

$$\mathcal{P}_L = \int_{AB} (i_{AB} d\vec{l} \wedge \vec{B}(M)) \cdot \vec{v}(M, t) = -e_{ind}i_{AB}$$

$$\mathcal{P}_L + e_{ind}i_{AB} = 0$$

– Cette relation traduit du caractère parfait de la conversion de puissance mécanique en puissance électromagnétique

Méthode de résolution

1. Identification de l'origine du phénomène d'induction et loi de Lenz
2. Calcul de e_{ind}
 - Loi de Faraday
 - Relation du couplage électromécanique parfait *Faraday ne marche pas : Circuit à contacts glissants*
3. Etude électrique à partir du circuit électrique équivalent
4. Etude mécanique *TQM ou TMC aux portions mobiles*
5. Découplage des équations électriques et mécaniques

Cas général

Pour un conducteur mobile dans \vec{B} variable, e_{ind} est composé de deux contributions *Neumann et Lorentz*
La condition de couplage électromécanique parfait n'est plus valable



Propriété	Repos	Perturbation
Densité électronique	n_{e0}	$n(M, t) = n_{e0} + n_1(M, t)$
Champ électrique	$\vec{E}_0(M) = \vec{0}_{Neutralité}$	$\vec{E}(M, t) = \vec{E}_1(M, t)$
Champ magnétique	$\vec{B}_0 = \vec{0}_{Non\ magnétisé}$	$\vec{B}(M, t) = \vec{B}_1(M, t)$
Courants électriques	$\vec{j}_0(M) = \vec{0}_{Charges\ immobiles}$	$\vec{j}(M, t) = \vec{j}_1(M, t) = -n_e(M, t)e\vec{v}(M, t)$

On néglige le couplage entre les ondes électromagnétiques et les ondes acoustiques \Rightarrow Pas de pression

Équations fondamentales linéarisées

- Equations de Maxwell

$$\begin{cases} \text{rot} \vec{E}_1 = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \text{div} \vec{E}_1 = -e \frac{n_1}{\epsilon_0} \\ \text{div} \vec{B}_1 = 0 \\ \text{rot} \vec{B}_1 = -\mu_0 n_e e \vec{v}_1 + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}_1}{\partial t} \end{cases}$$
- Équation locale de conservation de la charge : $\frac{\partial(-en_1)}{\partial t} + \text{div}(-en_e \vec{e}_1) = 0 \Rightarrow \frac{\partial n_1}{\partial t} + \text{div}(n_e \vec{v}_1) = 0$
 \rightarrow Linéarisation : $\frac{\partial n_1}{\partial t} + n_{e0} \text{div}(\vec{v}_1) = 0$
- Équation du mouvement : $n_e m \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} + n_e m (\vec{v}_1 \cdot \text{grad}) \vec{v}_1 = -n_e e \vec{E}_1 - n_e e \vec{v}_1 \wedge \vec{B} - n_{e0} \frac{m}{\tau} \vec{v}_1$
 \rightarrow Linéarisation $n_{e0} m \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = -n_{e0} e \vec{E}_1 - n_{e0} \frac{m}{\tau} \vec{v}_1$

Relaxation de la densité électronique

- #
- Maxwell Gauss
 - Equation de conservation de la charge
 - Equation du mouvement

$$\frac{\partial^2 n_1}{\partial t^2} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial n_1}{\partial t} + \frac{e^2 n_{e0}}{m \epsilon_0} n_1 = 0$$

- La densité volumique de charges est amortie avec un temps caractéristique $\tau \approx 10^{-14} \text{s}$

Modèle de conductivité complexe du conducteur

- Equation du mouvement : $m \frac{\partial \vec{j}_1}{\partial t} = n_{e0} e^2 \vec{E}_1 - \frac{m}{\tau} \vec{j}_1$ et passage en complexes

$$\underline{\vec{j}}_1 = \frac{\gamma_0}{1 + i\omega\tau} \underline{\vec{E}}_1$$

- $\underline{\gamma}(i\omega) = \frac{\gamma_0}{1 + i\omega\tau}$ est la **conductivité complexe**
- $\gamma_0 = \frac{n_{e0} e^2 \tau}{m}$

“ A haute fréquence $\omega \gg \frac{1}{\tau}$ on retrouve $\underline{\gamma} = -i \frac{\gamma_0}{\omega \tau} = -i \epsilon_0 \frac{\omega_P^2}{\omega} \rightarrow$ Plasma dilué

Propagation d'une onde électromagnétique dans un conducteur

☞ Onde plane progressive harmonique transverse électrique polarisée rectilignement : $\vec{E} = E_0 e^{i(\omega t - \underline{k}x)} \vec{e}_y$

- $\text{div} \vec{E}_1 = \frac{\partial E_{1x}}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial E_{1y}}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial E_{1z}}{\partial z} \vec{e}_z = 0 \Rightarrow n_1(M, t) = 0_{\text{Maxwell Gauss}}$
 \Rightarrow Aucune modification de la densité électronique
- Equation de conservation de la charge $\Rightarrow \text{div} \vec{v}_1 = 0_{\text{Mouvement transverse des } e^-}$
- Equation de propagation et relation de dispersion

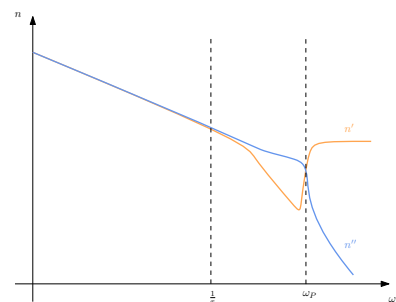
- ≠
1. $\vec{\text{rot}}$ puis dérivation par rapport au temps
 2. Travailler en mi-complexe, mi-opérateurs différentiels avec $\underline{\gamma}$

$$- \frac{\partial}{\partial t} (\Delta \vec{E}_1) = \mu_0 \frac{n_{e0} e^2}{m} \frac{\partial \vec{E}_1}{\partial t} - \frac{1}{\tau} \Delta \vec{E}_1 + \frac{1}{\tau c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}_1}{\partial t^2} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^3 \vec{E}_1}{\partial t^3}$$

$$- \underline{k}^2 = \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \left(\frac{\omega^2 - \omega_P^2}{c^2} - \frac{i\omega}{c^2\tau} \right) \Rightarrow \underline{n}^2 = \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \left(1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} - \frac{i}{\omega\tau} \right)$$

Trois régimes

- “
1. $\omega \ll \frac{1}{\tau} : n' = n''$ et doivent tous deux être pris en compte
 2. $\omega \gg \omega_P : n' \approx 0 \Rightarrow$ On néglige l'absorption
 Conducteur transparent *Transparence ultraviolette*
 3. Régime intermédiaire : $\frac{1}{\tau} \leq \omega \leq \omega_P : n'' \geq n'$



Effet de peau

On se place dans le cas $\omega\tau \ll 1$ et donc $\omega \ll \omega_P$

☞ $\underline{\gamma} = \frac{\gamma_0}{1 + i\omega\tau} \approx \gamma_0 \Rightarrow \vec{j}_1 = \gamma_0 \vec{E}_1$

– Equation de propagation $\vec{\text{rot}} : \Delta \vec{E}_1 = \mu_0 \gamma_0 \frac{\partial \vec{E}_1}{\partial t} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}_1}{\partial t^2}$

On peut négliger le terme provenant du courant de déplacement devant celui du courant de conduction *ARQS magnétique*

$$\Delta \vec{E}_1 = \mu_0 \gamma_0 \frac{\partial \vec{E}_1}{\partial t}$$

- Equation de diffusion
- $\frac{1}{\mu_0 \gamma_0}$ est le coefficient de diffusion

– Relation de dispersion

Δ

$$- \underline{k}^2 = -\mu_0 \gamma_0 i \omega = \mu_0 \gamma_0 \omega e^{-i\frac{\pi}{2}} \Rightarrow \underline{k} = \pm \sqrt{\mu_0 \gamma_0 \omega} e^{-i\frac{\pi}{4}} = \pm \frac{1-i}{\delta}$$

$$- \underline{n} = \frac{kc}{\omega} = \frac{c}{\delta \omega} - i \frac{c}{\delta \omega} \text{ On a bien } n' = n''$$

$$\vec{E}_1 = E_0 e^{-\frac{x}{\delta}} e^{i(\omega t - \frac{x}{\delta})} \vec{e}_y$$

$$- \delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \gamma_0 \omega}} \text{ est l'épaisseur de peau}$$

Les champs sont atténués sur une distance caractéristique δ

Δ $\underline{k} = \frac{n'\omega}{c} - i \frac{n''\omega}{c}$

– Même type de relation pour \vec{B} et $\vec{j} = \gamma_0 \vec{E}$

γ_{0Cu}	$4\pi \times 10^{-7} \text{S.m}^{-1}$
μ_{0Cu}	$6 \times 10^7 \text{kg.m}^{-3}$
$\delta_{Cu}(\nu = 50\text{Hz})$	10^{-2}m

Définition

Conducteur parfait

DEF: Un milieu conducteur ohmique est considéré comme parfait lorsque l'épaisseur de peau est négligeable devant toutes les autres caractéristiques géométriques du conducteur

$$- \vec{E}_1 = \vec{B}_1 = \vec{j}_1 = \vec{0}$$

⚠ Discontinuité des grandeurs à la frontière

Propriétés

Vitesse de déplacement d'énergie

$$- \langle \vec{\Pi} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E}^* \wedge \frac{\vec{B}}{\mu_0}) = \frac{E_0^2}{2\delta\omega} \epsilon_0 c^2 e^{-\frac{2x}{\delta}} \vec{e}_x$$

$$- \langle u_{em} \rangle = \langle \frac{1}{2} \epsilon_0 \|\vec{E}\|^2 \rangle + \langle \frac{1}{2} \frac{\|\vec{B}\|^2}{\mu_0} \rangle \simeq \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2 \frac{c^2}{\delta^2 \omega^2} e^{-\frac{2x}{\delta}} \text{ ARQS magnétique}$$

- On exprime l'énergie électromagnétique qui va traverser dS pendant dt dans le sens de la normale à la vitesse $V\vec{e}_x$ de deux façons différentes

$$\begin{cases} dE = \langle u_{em} \rangle V dt dS \\ dE = \langle \vec{\Pi} \rangle \cdot \vec{e}_x dS dt \end{cases} \Rightarrow \langle \vec{\Pi} \rangle = V \langle u_{em} \rangle \vec{e}_x \Rightarrow V = \delta\omega = v_\varphi$$

Propriétés

Pression de radiation

- Maxwell-Ampère où l'on néglige le courant de déplacement : $\vec{j} = \frac{1}{\mu_0} \text{rot} \vec{B} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial B}{\partial x} \vec{e}_y$

- Champ magnétique dans le milieu conducteur \Rightarrow Forces de Laplace

$$d\vec{F}_L = \vec{j} \wedge \vec{B} d\tau = -\frac{1}{\mu_0} S B(x, t) \frac{\partial B}{\partial x} d\tau \vec{e}_x$$

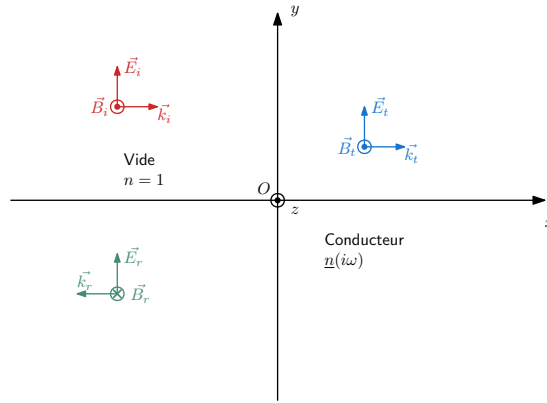
On intègre et on passe à la valeur moyenne : $\langle \vec{F}_L \rangle = \frac{\langle B^2(x=0, t) \rangle}{2\mu_0} S \vec{e}_x$

$$p_{rad} = \frac{\langle B^2(x=0, t) \rangle}{2\mu_0}$$

- p_{rad} est la pression de radiation

Démo

Réflexion sur un conducteur en incidence normale



$$x \geq 0$$

$$\begin{aligned} - \vec{E}(x \leq 0, t) &= E_0 e^{i(\omega t - \frac{\omega x}{c})} \vec{e}_y + \underline{r} e^{i(\omega t + \frac{\omega x}{c})} \vec{e}_y \\ - \vec{B}(x \leq 0, t) &= \frac{E_0}{c} e^{i(\omega t - \frac{\omega x}{c})} \vec{e}_z - \underline{r} \frac{E_0}{c} e^{i(\omega t + \frac{\omega x}{c})} \vec{e}_z \end{aligned}$$

$$x \leq 0$$

$$\begin{aligned} - \vec{E}(x \geq 0, t) &= \underline{t} E_0 e^{i(\omega t - \underline{n} \frac{\omega x}{c})} \vec{e}_y \\ - \vec{B}(x \geq 0, t) &= \frac{\underline{n}}{c} \underline{t} E_0 e^{i(\omega t - \underline{n} \frac{\omega x}{c})} \vec{e}_z \end{aligned}$$



S'aider d'un schéma pour le changement de signe de \vec{B} et de l'onde réfléchie

- Continuité de la **composante tangentielle du champ électrique** en $x = 0$
 $E_y(x = 0^-) = E_y(x = 0^+) \Rightarrow E_0(1 + \underline{r})e^{i\omega t} = \underline{t}E_0e^{i\omega t} \Rightarrow (1 + \underline{r}) = \underline{t}$
- Continuité de la **composante normale du champ magnétique** en $x = 0$ *Pas de courant de surface*
 $B_z(x = 0^-) = B_z(x = 0^+) \Rightarrow \frac{E_0}{c}(1 - \underline{r})e^{i\omega t} = \underline{n}\underline{t}\frac{E_0}{c}e^{i\omega t} \forall t \Rightarrow 1 - \underline{r} = \underline{n}\underline{t}$

$$\begin{cases} \underline{t} = \frac{2}{1 + \underline{n}} \\ \underline{r} = \frac{1 - \underline{n}}{1 + \underline{n}} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} - \langle \vec{\Pi}_i \rangle &= \frac{1}{2} \text{Re} \left(\vec{E}_i \wedge \frac{\vec{B}_i}{\mu_0} \right) = \frac{1}{2\mu_0} \frac{E_0^2}{c} \vec{e}_x = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_0^2 \vec{e}_z \\ - \langle \vec{\Pi}_r \rangle &= \frac{1}{2} \text{Re} \left(\vec{E}_r \wedge \frac{\vec{B}_r}{\mu_0} \right) = -\frac{1}{2} \epsilon_0 c |\underline{r}|^2 E_0^2 \vec{e}_x \\ - \langle \vec{\Pi}_t \rangle &= \frac{1}{2} \text{Re} \left(\vec{E}_t \wedge \frac{\vec{B}_t}{\mu_0} \right) = \frac{1}{2} \epsilon_0 c \text{Re}(\underline{n}) |\underline{t}|^2 E_0^2 e^{-\frac{x}{\delta}} \vec{e}_x \end{aligned}$$

$$- R = \frac{\|\langle \vec{\Pi}_r \rangle\|}{\|\langle \vec{\Pi}_i \rangle\|} = |\underline{r}|^2 = \left| \frac{1 - \underline{n}}{1 + \underline{n}} \right|^2$$

AN : Pour le visible $R \simeq 0.99$ Miroir

1 Dualité onde-corpuscule

Relations fondamentales

RELATION DE PLANCK-EINSTEIN

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

— C'est une relation de dispersion

“ Dans le cas général, on a la relation de dispersion de Klein Gordon : $E^2 = m^2c^4 + p^2c^2$

△ Les relations de dispersion ne sont pas valables que pour une masse nulle

RELATION DE DE BROGLIE

$$p = \hbar k = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda_{dB}}$$

— λ_{dB} est la longueur de De Broglie

Propriétés

Principe de complémentarité de Bohr

Selon l'expérience réalisée, la lumière et la matière présentent un comportement ondulatoire ou particulaire. Il n'existe pas de description classique cohérente en termes d'onde ou de particule, permettant d'interpréter les différents phénomènes observés.

Propriétés

2 Équation de Schrödinger

Fonction d'onde

$$\begin{aligned} dP(M, t) &= \psi(M, t)\psi^*(M, t)d\tau \\ &= |\psi(M, t)|^2 d\tau \end{aligned}$$

— $\psi(M, t)$ est la fonction d'onde à valeurs dans \mathbb{C}
— Elle traduit la probabilité de présence de la particule à l'instant t dans $d\tau$

“ — $\psi(x, t)$ est appelée amplitude de probabilité
— $|\psi(x, t)|^2$ est appelée densité de probabilité de présence

“ $\psi(x, t)$ est définie à un facteur de phase près $\Rightarrow \psi$ et $\psi e^{i\phi}$ représentent le même état physique

— La fonction d'onde est normalisée $\Rightarrow \int_{\Omega} |\psi(x, t)|^2 d\tau = 1$
— La particule est a priori délocalisée dans tout l'espace

Définition

Connaissant la fonction d'onde on peut caractériser la distribution des positions accessibles

$$\begin{aligned} - \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} x dP(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\psi(x, t)|^2 dx \\ - \langle x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 dP(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 |\psi(x, t)|^2 dx \Rightarrow \Delta x_{\text{écart type}} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \end{aligned}$$

Équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V \psi$$

- V est l'énergie potentielle=*Potentiel* de la particule
- $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ est la constante de Plank réduite
- ⚡ L'équation de Schrödinger est un PFD quantique

⚡ L'énergie potentielle peut être définie à une constante additive près
 $\Rightarrow \psi$ et $\psi e^{-\frac{iV_0 t}{\hbar}}$ décrivent la même probabilité de présence

- L'équation de Schrödinger est linéaire $\Rightarrow \alpha_1 \psi_1 + \alpha_2 \psi_2$ est aussi solution si normalisée

Vecteur densité de courant de probabilité

La probabilité de présence dans tout l'espace est une grandeur conservée

$$\Delta \left| \frac{\partial |\psi|^2}{\partial t} = \frac{\partial \psi \psi^*}{\partial t} = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \right) = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) \right|$$

$$\frac{\partial |\psi|^2}{\partial t} + \text{div}(\vec{J}) = 0$$

$$- J(x, t) = \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \vec{e}_x$$

État stationnaire

DEF: On appelle état stationnaire, un état du système caractérisé par une fonction d'onde factorisée sous la forme $\psi(x, t) = \varphi(x)f(t)$ et $f(t)$ sont à valeurs complexes

⚡ Etat stationnaire en mécanique ondulatoire \neq Onde stationnaire *Produit de deux fonctions réelles*

- $|\psi(x, t)|^2$ est indépendante du temps

$$\Delta \left| \begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = |f(t)|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(x)|^2 dx \text{ On choisit } |f(t)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(x)|^2 dx = 1 \\ \Rightarrow \exists \alpha(t), f(t) e^{i\alpha(t)} &\Rightarrow \psi(x, t) = e^{i\alpha(t)} \varphi(x) \Rightarrow |\psi(x, t)|^2 = |\varphi(x)|^2 \text{ Indépendant du temps} \end{aligned} \right|$$

Équation de Schrödinger indépendante du temps

On injecte $\psi(x, t) = e^{i\alpha(t)} \varphi(x)$ dans l'équation de Schrödinger

$$\Delta \left| \begin{aligned} \text{En un point } x \text{ où } \varphi(x) \neq 0 : & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\varphi} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} + v(x) = \underbrace{-\frac{\hbar^2 \alpha}{2m}}_{\text{Indépendant de } x} \Rightarrow \text{cste} = E \end{aligned} \right|$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} + V(x) \varphi(x) = E \varphi(x)$$

⚡ En introduisant l'opérateur différentiel Hamiltonien : $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$ on se ramène à $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$
 \Rightarrow Les solutions φ sont les fonctions propres de l'opérateur \hat{H} associées aux valeurs propres de E

Conditions imposées à la fonction d'onde propre

1. $\varphi(x)$ ne prend qu'une valeur à l'abscisse x
2. $\varphi(x)$ est normalisée $\int_{\Omega} |\varphi(x)|^2 dx = 1 \Rightarrow$ Elle ne peut diverger
3. $\varphi(x)$ est continue
4. $\frac{d\varphi}{dx}(x)$ est continue en tout point où
 - (a) L'énergie potentielle $V(x)$ est continue
 - (b) Ne présente pas de discontinuité d'amplitude infinie

⚠ $\frac{d^2\varphi}{dx^2}$ est bornée pourvu que E et $V(x)$ le soient
 Réciproquement il faut $\frac{d\varphi(x)}{dx}$ continue pour que $\frac{d^2\varphi}{dx^2}$ soit continue

Les solutions physiquement acceptables qui vérifient toutes ces conditions ne correspondent qu'à certaines valeurs **discrètes** de E

3 Inégalités de Heisenberg

“ On définit l'indétermination quantique sur a comme un écart-type : $\Delta a = \sqrt{\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2}$

Inégalité de Heisenberg spatiale

On ne peut pas attribuer simultanément à une particule quantique une position rigoureusement précise et une quantité de mouvement rigoureusement précise

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

Inégalité de Heisenberg temps-énergie

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$$

⚠ $\Delta t \cdot \Delta \omega \geq \frac{1}{2}$ et Planck-Einstein

Énergie d'un état stationnaire

L'énergie associée à un état stationnaire est parfaitement définie

⚠ Un état stationnaire est caractérisé par une densité de probabilité indépendante du temps
 Elle peut être caractérisée par un temps caractéristique d'évolution infini : $\Delta t \rightarrow +\infty \Rightarrow \Delta E \rightarrow 0$

4 Limite entre classique et quantique

“ On discrétise le portrait de phase en cellule d'aires $\frac{\hbar}{2}$ et on évalue le nombre de cellules contenues dans S

- $N \gg 1 \rightarrow$ Classique
- $N \simeq 1 \rightarrow$ Quantique

Action

DEF: L'action est homogène à \hbar soit des J.s

$$\mathcal{S} = E \times t - p \times d = \sqrt{E^2 \times m^2 \times l^2}$$

On compare $\frac{\mathcal{S}}{\hbar}$ à 1 : $\begin{cases} \gg 1 \rightarrow \text{Classique} \\ \simeq 1 \rightarrow \text{Quantique} \end{cases}$

“

Les effets quantiques sont négligeables devant $\lambda_{dB} \ll$ Distances caractéristiques

Principe de correspondance de Bohr

Dans les conditions où les résultats classiques et quantiques doivent concorder, la théorie quantique doit se ramener au résultat classique



A utiliser pour vérifier la pertinence des résultats

1 Modélisation

Définition

- DEF: Une particule libre est une particule
- Évoluant dans le vide
 - Soumise à aucune interaction $V = 0$

1.1 États stationnaires

Onde plane progressive harmonique

On cherche une solution de la forme $\psi(x, t) = \varphi(x) \exp(-i\omega t) = \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)$

- On injecte dans Schrödinger : $\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \frac{2m\omega}{\hbar}\varphi(x) = 0$
 - On envisage uniquement le cas $\omega > 0$ Sinon solution nulle : $\varphi(x) = Ae^{ikx} + B^{-ikx}$ avec $k = \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}$
- D'où $\psi(x, t) = Ae^{i(kx-\omega t)} + Be^{-i(kx+\omega t)}$

Démonstration

⚠ L'équation de Schrödinger impose une dépendance temporelle sous la forme $\exp(-i\omega t)$ $\omega \geq 0$

Propriétés

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

— Relation de dispersion

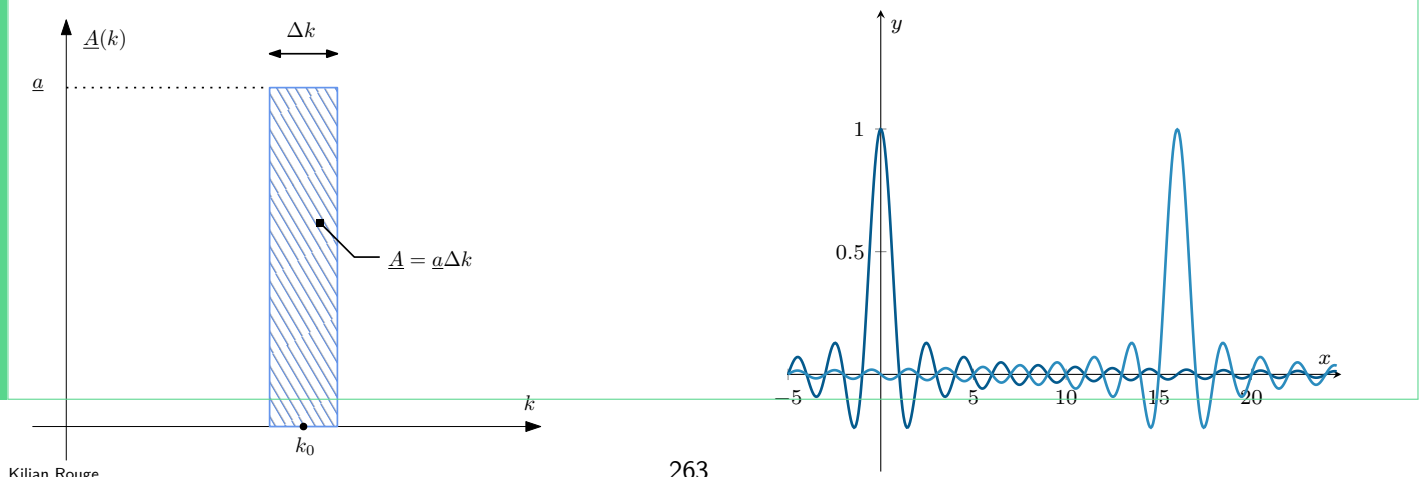
$$v_\varphi = \frac{\hbar k}{2m}$$

— La propagation est dispersive

- “ Une OPPH ne peut pas être normalisée et n'a donc pas de réalité physique
En tant que solution élémentaire, on les superpose pour obtenir un paquet d'ondes pouvant être normalisé

1.2 Paquet d'ondes

Démonstration



$$- DL : \omega(k) = \omega(k_0) + \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_{k_0} (k - k_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\omega}{dk^2}\right)_{k_0} (k - k_0)^2 + o((k - k_0)^2)$$

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \underline{A}(k) e^{i(kx - \omega(k)t)} dk \\ &\simeq \underline{a} \int_{k_0 - \frac{\Delta k}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} e^{i(kx - \omega_0 t - v_g t(k - k_0))} dk \\ &\stackrel{K=k-k_0}{=} \underline{a} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\frac{\Delta k}{2}}^{\frac{\Delta k}{2}} e^{iK(x - v_g t)} dK \\ &= \underline{A} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \text{sinc}\left(\frac{\Delta k}{2}(x - v_g t)\right) \end{aligned}$$

On peut déterminer \underline{A} en normalisant $|\psi(x, t)|^2$

$$v_g = \left(\frac{\partial \omega}{\partial k}\right)_{k=k_0} = \frac{\hbar k_0}{m}$$

— v_g est la vitesse de groupe

- On a $\Delta x = \frac{4\pi}{\Delta k} \rightarrow$ Compatible avec Heisenberg $\Delta x \Delta k \geq \frac{1}{2}$
- Le paquet d'ondes se déplace à v_g sans déformation

Si l'on ne néglige pas la dispersion de la vitesse de groupe 2^e terme du DL on constate que le paquet d'ondes s'étale au cours de sa propagation

$$- v = \frac{p}{m} = \frac{\hbar k}{m} = v_g$$

On est amené à identifier la vitesse de déplacement de la particule quantique à la vitesse de groupe du paquet d'ondes

$$- E = \hbar \omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2} m v^2 \text{ Schrödinger traduit de la conservation de l'énergie}$$



$\omega = ck$ ne s'applique qu'au photon et surtout pas à une particule matérielle

Vecteur densité de courant de probabilité

Uniquement pour des ondes progressives

- La fonction d'onde peut être écrite sous la forme $\psi(x, t) = A(x, t) e^{i(kx - \omega t)}$ $A = \underline{A} \times \text{sinc}$

$$\begin{aligned} J(x, t) &= \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi \frac{d\psi^*}{dx} - \psi^* \frac{d\psi}{dx} \right) \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \left(A e^{i(kx - \omega t)} \left(\frac{dA^*}{dx} e^{-i(kx - \omega t)} - i k A^* e^{i(kx - \omega t)} \right) - A^* e^{-i(kx - \omega t)} \left(\frac{dA}{dx} e^{i(kx - \omega t)} + i k A e^{i(kx - \omega t)} \right) \right) \\ &\simeq \frac{\hbar k}{m} |A|^2 \end{aligned}$$

Approximation de l'enveloppe lentement variable : $\frac{dA^{(*)}}{dx}$ négligeable

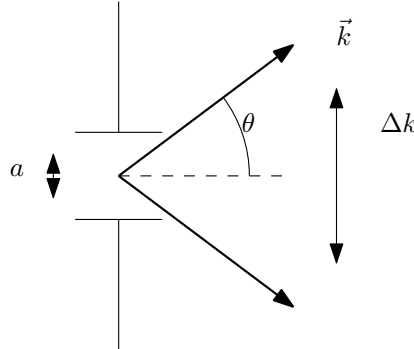
$$J = \rho \times v = |\psi|^2 \times v_g$$

2 Interférences et diffraction d'ondes de matière

Diffraction par une fente

L'onde émise par l'ouverture est sphérique : $\psi(M, t) = \frac{\psi_0}{r} e^{i(kr - \omega t)}$ avec $r = \sqrt{x^2 + y^2 + D^2}$

- Dans l'approximation paraxiale *Au voisinage de la normale* : $DL- \psi(M, t) = \frac{\psi_0}{D} e^{i(kD - \omega t)} e^{ik \frac{x^2 + y^2}{2D}}$
- L'inégalité d'Heisenberg donne $\Delta k_x \geq \frac{1}{2d}$ or $\sin \theta \sim \frac{k}{\|k\|} = \frac{1}{d} \frac{\lambda_{dB}}{2\pi} \sim \frac{\lambda_{dB}}{d}$



Diffraction par deux fentes

- $\mathbf{P}(\text{Passage}) = \mathbf{P}(\text{Passage}_1) + \mathbf{P}(\text{Passage}_2)$ Principe de superposition $\Rightarrow \psi(M, t) = \psi_1(M, t) + \psi_2(M, t)$

$$\psi(M, t) = A_1 \exp \left(i \left(k \frac{\left(x - \frac{a}{2} \right)^2 + y^2}{2D} - \omega t \right) \right) + A_2 \exp \left(i \left(k \frac{\left(x + \frac{a}{2} \right)^2 + y^2}{2D} - \omega t \right) \right)$$

-

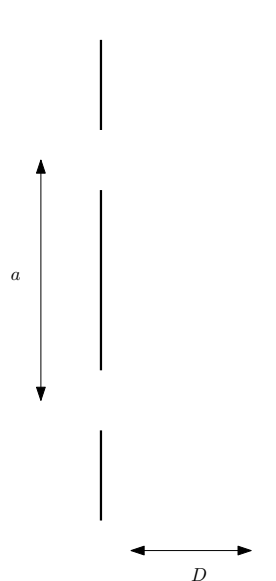
$$= \exp \left(i k \frac{x^2 + \frac{a^2}{4} + y^2}{2D} + i \omega t \right) \left(A_1 \exp \left(-i k \frac{ax}{2D} \right) + A_2 \exp \left(i k \frac{ax}{2D} \right) \right)$$

$$\frac{d\mathbf{P}}{dx} = |\psi(M, t)|^2 = |A_1|^2 + |A_2|^2 + 2\text{Re} (A_1 A_2^* \exp(-i\Delta\varphi)) \text{ où } \Delta\varphi = \frac{kax}{D} = \frac{2\pi\delta}{\lambda_{dB}} \text{ et } A_1 = A_2$$

$$|\psi(M, t)|^2 = 2|A|^2 \left(1 + \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda_{dB}} \delta \right) \right)$$

$$- i = \frac{\lambda_{dB} D}{a}, \text{ l'interfrange}$$

$$- \Delta x = \frac{2\lambda_{dB} D}{d}, \text{ la largeur de la tache centrale de diffraction}$$



On cherche les solutions de l'équation de Schrödinger sous la forme d'état stationnaire $\psi(x, t) = \varphi(x)e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$
 $\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} + V_x\varphi(x) = E\varphi(x)$ *Unidimensionnel*

Méthode de résolution

- Expression de l'équation de Schrödinger dans les différents domaines de potentiel
- Expression des solutions sur chaque domaine
 - Pour $y'' + ay = 0$
 - Intervalle fini : cosh et sinh
 - Intervalle infini : exp(-) et exp(+)
- Raccord des solutions aux discontinuités de potentiel
- Détermination des solutions par méthode graphique

1 Marche de potentiel

$E > V_0$

x	Schrödinger	Solution
$x < 0$	$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi = 0$	$\varphi_1(x) = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}$ $k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$
$x > 0$	$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\varphi = 0$	$\varphi_2(x) = A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x}$ $k_2 = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}}$

- B_2 est une onde régressive pour $x > 0$
 \Rightarrow Aucune réalité physique d'où $B_2 = 0$
- Continuité de φ en $x = 0$: $A_1 + B_1 = A_2$
- Continuité de φ' en $x = 0$: $k_1(A_1 - B_1) = k_2 A_2$

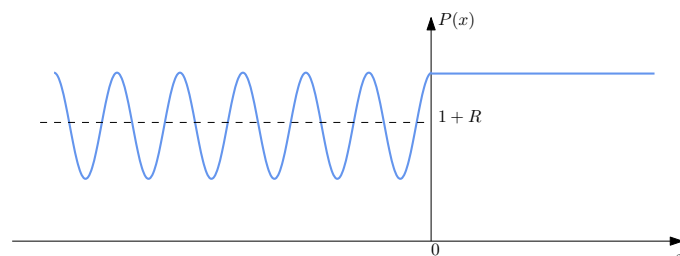
Pour A_1 fixé : 2 équations et 3 inconnues $A_2, B_1, E \Rightarrow$ Toutes les valeurs de E sont possibles

$$\begin{aligned} - \vec{j}_i &= |A_1|^2 \frac{\hbar k_1}{m} \vec{e}_x \\ - \vec{j}_r &= |B_1|^2 \frac{\hbar k_1}{m} \vec{e}_x \\ - \vec{j}_t &= |A_2|^2 \frac{\hbar k_2}{m} \vec{e}_x \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - R &= \frac{\|\vec{j}_r(x=0, t)\|}{\|\vec{j}_i(x=0, t)\|} = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2} = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}\right)^2 \\ - T &= \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2} \\ - R + T &= 1 \text{ Conservation de la probabilité de présence} \end{aligned}$$

La probabilité de réflexion R n'est jamais nulle

$$|\varphi_1(x)|^2 = (A + R) |A_1|^2 \left(1 + \frac{2\sqrt{R}}{1 + R} \cos\left(4\pi \frac{x}{\lambda_{dB}}\right)\right)$$



$$E < V_0$$

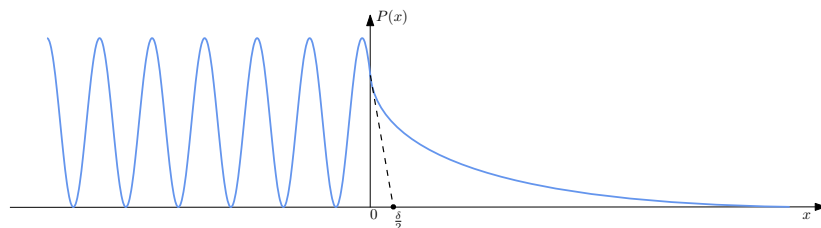
x	Schrödinger	Solution	
$x < 0$	$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi = 0$	$\varphi_1(x) = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}$	$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$
$x > 0$	$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\varphi = 0$	$\varphi_2(x) = A_2 e^{-qx} + B_2 e^{qx}$	$q = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$

Pas de divergence en $+\infty \Rightarrow B_2 = 0$
 Continuité de φ en $x = 0 : A_1 + B_1 = A_2$
 Continuité de φ' en $x = 0 : ik(A_1 - B_1) = -qA_2$

Pour A_1 fixé : 2 équations et 3 inconnues \Rightarrow Toutes les valeurs de E sont possibles

$$\begin{aligned} \psi_1(x, t) &= e^{-i\frac{Et}{\hbar}} (A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}) \\ &= A_1 e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \left(e^{ikx} + \frac{k - iq}{k + iq} e^{-ikx} \right) \\ &= A_1 e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \left(e^{ikx} + e^{-i(kx + \theta)} \right) \\ &= A_1 e^{-i\frac{Et}{\hbar}} e^{-i\frac{\theta}{2}} 2 \cos \left(kx + \frac{\theta}{2} \right) \\ |\psi_1(x, t)|^2 &= 2 |A_1|^2 \left(1 + \cos \left(4\pi \frac{x}{\lambda_{dB}} + \theta \right) \right) \end{aligned}$$

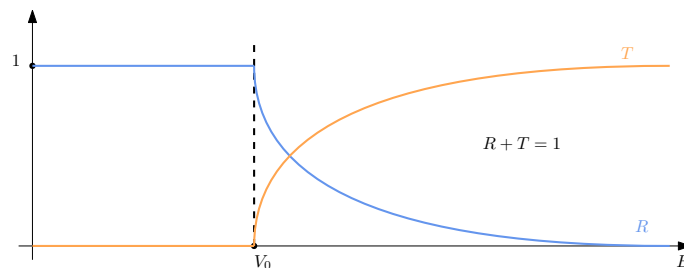
$$\begin{aligned} \psi_2(x, t) &= A_2 e^{-i\frac{Et}{\hbar}} e^{-qx} \\ &= A_2 \frac{2k}{k + iq} e^{-i\frac{Et}{\hbar}} e^{-qx} \\ |\psi_2(x, t)|^2 &= |A_2|^2 \frac{4k^2}{k^2 + q^2} e^{-2qx} \\ &\quad - \text{Avec } \exp(i\theta) = \frac{k - iq}{k + iq} \end{aligned}$$



$$\delta = \frac{1}{q} = \frac{\hbar}{2m(V_0 - E)}$$

- δ est la profondeur de pénétration
- Elle diminue avec m
- 💡 Elle fait intervenir $V_0 - E$ la barrière vue par la particule

$$R = \frac{\left\| \vec{j}_r(x=0, t) \right\|}{\left\| \vec{j}_i(x=0, t) \right\|} = \left| \frac{k - iq}{k + iq} \right|^2 = A \text{ et } T = 0$$

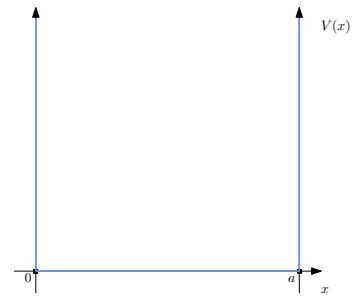


Démo

2 Puit de potentiel

2.1 Puit de potentiel infini

- Pour $V(x) \rightarrow +\infty$ Schrödinger impose $\varphi(x) \rightarrow 0$
Les régions de l'espace où le potentiel est infiniment élevé sont interdites à la particule
- Pour $0 \leq x \leq a$: $\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi = 0$



$$E \leq 0$$

$$\varphi(x) = A \exp\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x\right) + B \exp\left(\sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}}x\right)$$

- Continuité de φ en $x = 0 \Rightarrow A + B = 0$
- Continuité de φ en $x = a \Rightarrow A = B = 0$

$$E \geq 0$$

$$\varphi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx) \quad k = \sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}}$$

- Continuité de φ en $x = 0 \Rightarrow B = 0$
- Continuité de φ en $x = a \Rightarrow 0 = \sin(ka)$

$$\text{D'où } k_n = n \frac{\pi}{a} \Rightarrow E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2$$

$$\text{On normalise d'où } A_n = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$\psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \sin\left(n\pi \frac{x}{a}\right)$$

$$- E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 \text{ est quantifiée}$$

“ $\frac{d\varphi_n}{dx}$ non continues autorisée car discontinuité infinie

$$- P_n(x) = |\psi_n(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2\left(n\pi \frac{x}{a}\right)$$

Démo

- $(E_n)_{n \in \mathbb{N}^*}$ forme le **spectre d'énergie**. Chaque valeur définit un **niveau d'énergie**
- n est un nombre quantique
- Une particule classique peut avoir une énergie arbitrairement petite alors que l'énergie d'une particule quantique ne peut pas être inférieure à E_1



$$- \Delta x = a \Rightarrow \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2a} \text{ or } \Delta p_x = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2} = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle}$$

$$- E = \frac{\langle p_x^2 \rangle}{2m} = \frac{\Delta p_x^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{8ma^2}$$

$$E \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}$$

- E est l'énergie de localisation de confinement

$$- |\psi_n(x)|^2 \text{ est symétrique par rapport à } x = \frac{a}{2} \text{ du fait de la symétrie du potentiel } V(x)$$

Propriétés

Limite classique

- Mécanique classique : La particule peut se trouver n'importe où $\Rightarrow |\psi(x)|^2 = \frac{1}{a}$
 - Mécanique quantique : Pour n grand, $P_n(x)$ présente de nombreuses oscillations
- $$|\psi_n(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2\left(n\pi \frac{x}{a}\right) \xrightarrow{n \rightarrow +\infty} \frac{1}{a}$$

Remarque

Superposition d'états stationnaires

La solution la plus générale de l'équation de Schrödinger peut s'écrire comme superposition normalisée d'états stationnaires

Propriétés

$$- \psi(x, t) = \sum_{n=1}^{+\infty} A_n e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(2\pi \frac{x}{a}\right) \text{ avec } \sum |A_n|^2 = 1$$

#

- On écrit $\psi = \psi_a + \psi_b$
- On calcule $|\psi|^2 = \psi \psi^*$ et on développe
- On normalise la solution
- On reconnaît souvent une variation temporelle sous la forme d'une période d'oscillation

2.2 Puit de potentiel fini

A

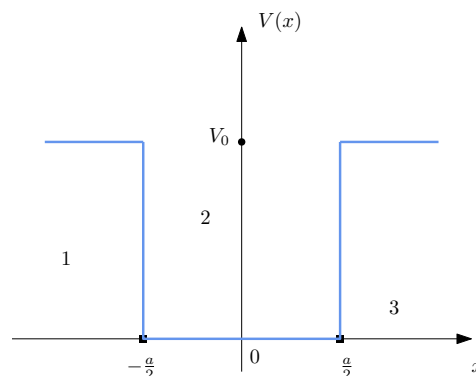
$$|\varphi(x)| = |\varphi(-x)| \Rightarrow \exists \theta, \begin{cases} \varphi(x) = e^{i\theta} \varphi(-x) \\ \varphi(-x) = e^{i\theta} \varphi(x) \end{cases}$$

$$\Rightarrow e^{2i\theta} = 1 \Rightarrow e^{i\theta} = \pm 1 \Rightarrow \varphi(x) = \pm \varphi(-x)$$

Q

Un problème invariant par $x \rightarrow -x$ on recherche des solutions sous forme d'ondes propres paires ou impaires

E	État	Particule	E
$\geq V_0$	Diffusion	Délocalisée	Non quantifiée
$\leq V_0$	Lié	Confinée	Quantifiée



Fonctions d'ondes propres des états liés

- Fonction d'onde propre symétrique - On pose $q^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}$ et $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$
 - $\varphi_1(x) = A_1 e^{qx} + B_1 e^{-qx}$ $B_1 = 0$ pour éviter la divergence
 - $\varphi_2(x) = A_2 \cos(kx)$
 - $\varphi_3(x) = \varphi_1(-x)$
 - Continuité de φ en $\frac{a}{2}$: $A_2 \cos\left(\frac{ka}{2}\right) = A_1 e^{-\frac{qa}{2}}$
 - Continuité de φ' en $\frac{a}{2}$: $-k A_2 \sin\left(\frac{ka}{2}\right) = -q A_1 e^{-\frac{qa}{2}}$
- $\Rightarrow k \tan\left(\frac{ka}{2}\right) = q$
- De même pour la fonction d'onde propre antisymétrique : $k \cotan\left(\frac{ka}{2}\right) = -q$

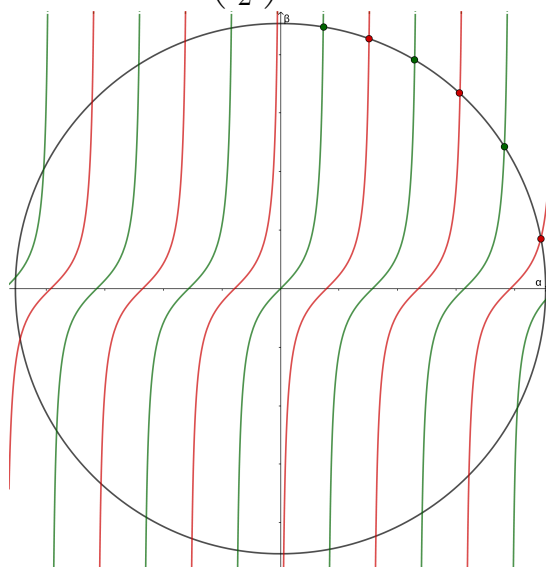
$$\begin{cases} \alpha = \frac{ka}{2} \\ \beta = \frac{qa}{2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \alpha \tan(\alpha) = \beta_{Pair} \\ \alpha \cotan(\alpha) = -\beta_{Impair} \end{cases}$$

$$\alpha^2 + \beta^2 = \frac{mV_0 a^2}{2\hbar^2}$$

$$- E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{2\hbar^2}{ma^2} \alpha_n^2$$

$$- \text{Nombre de solutions } \frac{\sqrt{\frac{mV_0 a^2}{2\hbar^2}}}{\frac{\pi}{2}}$$

Plus le puit est grand plus l'énergie est faible



$$\delta = \frac{1}{q} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}}$$

- δ fait intervenir la hauteur $V_0 - E$ vue par la particule

“ On peut approcher les valeurs d'énergie du puit infini en considérant un puit infini de largeur $a + 2\delta$ pour $E \ll V_0$

3 Barrière de potentiel

Zone	Schrödinger	Solution
1	$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi = 0$	$\varphi_1(x) = A_1e^{ikx} + B_1e^{-ikx} \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$
2	$\frac{d^2\varphi}{dx^2} - \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}\varphi = 0$	$\varphi_2(x) = A_2e^{iqx} + B_2e^{-iqx} \quad q = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$
3	$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi = 0$	$\varphi_3(x) = A_3e^{ikx} \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$

On assure ensuite la continuité de φ et φ' en $\pm \frac{a}{2}$

Onde	Fonction d'onde	Courants de probabilité
Incidente	$\psi_i(x, t) = A_1e^{-i\omega t}e^{ikx}$	$\vec{j}_i = A_1 ^2 \frac{\hbar k}{m} \vec{e}_x$
Réfléchie	$\psi_r(x, t) = B_1e^{-i\omega t}e^{-ikx}$	$\vec{j}_r = - B_1 ^2 \frac{\hbar k}{m} \vec{e}_x$
Transmise	$\psi_t(x, t) = A_3e^{-i\omega t}e^{ikx}$	$\vec{j}_t = A_3 ^2 \frac{\hbar k}{m} \vec{e}_x$

$$- R = \frac{\|\vec{j}_r\|}{\|\vec{j}_i\|} = \left| \frac{B_1}{A_1} \right|^2$$

$$- T = \frac{\|\vec{j}_t\|}{\|\vec{j}_i\|} = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2$$

- $R + T = 1$ Conservation de la probabilité de présence

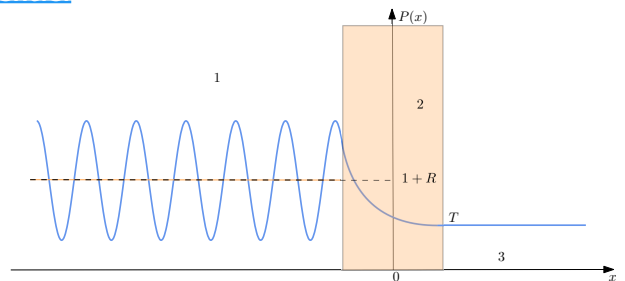
Effet Tunnel

DEF: L'effet tunnel représente la possibilité de transmission d'une particule à travers une zone interdite par la mécanique classique

- La particule peut gagner en énergie et s'échapper du puit pendant une durée que lui autorise Heisenberg
- L'effet tunnel à chaque fois qu'il y a interférence de deux ondes évanescentes dans la barrière

Densité de probabilité de présence de la barrière de potentiel

- Région 1 : $\psi(x, t) = A_1e^{-i\omega t} \left(e^{ikx} + \frac{B_1}{A_1}e^{-ikx} \right)$
 $\Rightarrow |\psi(x, t)|^2 = \frac{|A_1|^2}{1+R} \left(1 + \frac{2\sqrt{R}}{1+R} \cos \left(\frac{4\pi x}{\lambda_{dB}} - \varphi \right) \right)$
- Région 2 : Décroissance exponentielle sur $\delta = \frac{1}{q} = \frac{\hbar}{2m(V_0 - E)}$
- Région 3 : Densité de probabilité de présence uniforme et non nulle
 $T \simeq 3 \exp \left(-\frac{2a}{\delta} \right)$ dans l'approximation de la barrière épaisse $a \gg \delta$



4 Double puit de potentiel symétrique

Puits infinis

- Les états stationnaires correspondent à la réunion des états stationnaires de chacun des deux puits

$$\varphi_n(x) = \begin{cases} 0 & \text{sur }]-\infty, -\frac{D}{2} - a] \cup [\frac{D}{2} + a, +\infty[\cup]-\frac{D}{2}, \frac{D}{2}[\\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(n\pi \frac{x + a + \frac{D}{2}}{a}\right) & \text{sur }]-\frac{D}{2} - a, -\frac{D}{2}] \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(n\pi \frac{x - a - \frac{D}{2}}{a}\right) & \text{sur }]\frac{D}{2}, \frac{D}{2} + a] \end{cases}$$

- Chaque état stationnaire d'énergie est double
Lui correspondent deux fonctions d'ondes linéairement indépendantes
État doublement dégénéré
- $\begin{cases} \varphi_{n,s} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_n^D(x) + \varphi_n^G(x)) \\ \varphi_{n,a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_n^D(x) - \varphi_n^G(x)) \end{cases}$
- Une particule localisée dans un des deux puits ne peut en sortir

Puits finis symétriques

Zone	Schrödinger	Solution
1	$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi = 0$	$\varphi_1(x) = A_1 \left(kx + \frac{kD}{2} + ka \right) \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$
2	$\frac{d^2\varphi}{dx^2} - \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}\varphi = 0$	$\varphi_2(x) = A_2 \cosh(qx) \quad q = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \simeq \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}$
3	$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi = 0$	$\varphi_3(x) = \varphi_1(-x) \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$

- Continuité de φ en $x = \frac{D}{2}$: $A_2 \cosh\left(\frac{qD}{2}\right) = A_1 ka$
- Continuité de φ' en $x = \frac{D}{2}$: $qA_2 \sinh\left(\frac{qD}{2}\right) = -A_1 \cos(ka)$

$$-\frac{1}{q} \frac{e^{\frac{qD}{2}} + e^{-\frac{qD}{2}}}{e^{\frac{qD}{2}} - e^{-\frac{qD}{2}}} \simeq \frac{1}{q} (1 + 2e^{-qD}) = -\frac{1}{k} \tan(ka)$$

$$\tan(ka) = -(ka) \left(\frac{1 + 2e^{-qD}}{qa} \right) = -ka\epsilon_S$$

– De même pour les états propres antisymétriques

$$\tan(ka) = -(ka) \left(\frac{1 - 2e^{-qD}}{qa} \right) = -ka\epsilon_A$$

$$k_i \simeq \frac{\pi}{a} (1 + \epsilon_i)$$

$$k_i = \pi - \kappa \text{ avec } \kappa \ll 1$$

$$E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (A - 2\epsilon_i)$$

- L'énergie moyenne des deux premiers niveaux est plus faible que l'énergie du niveau fondamental

▲ Élargissement effectif du puit

- Séparation des deux niveaux d'énergie des états symétriques et antisymétriques
Le couplage par effet tunnel lève la dégénérescence des niveaux d'énergie

Liaison chimique

- Lorsque deux noyaux sont suffisamment proches, la probabilité de transmission par effet tunnel de l'électron devient non négligeable
- Le couplage provoque le dédoublement de E_1 en deux niveaux
 - E_S d'énergie inférieure de fonction symétrique
 - E_A d'énergie supérieure de fonction antisymétrique
- Il existe une distance d'équilibre permettant de minimiser l'énergie de l'état symétrique

Évolution temporelle de la superposition de deux états

- Par superposition de deux fonctions d'ondes symétriques et antisymétriques, on forme

$$\begin{cases} \psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi^D(x) + \psi^G(x)) \\ \psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi^D(x) - \psi^G(x)) \end{cases}$$

- Ces fonctions représentent un état non stationnaire $_{CL}$ de fonctions d'ondes d'énergie différentes



On somme et on développe la densité de probabilité de présence avec

$$\begin{cases} E_m = \frac{E_S + E_A}{2} \\ 2A = E_A - E_S \\ \Omega = \frac{2A}{\hbar} = \frac{E_A - E_S}{\hbar} \end{cases}$$

$$\nu = \frac{E_A - E_S}{h}$$

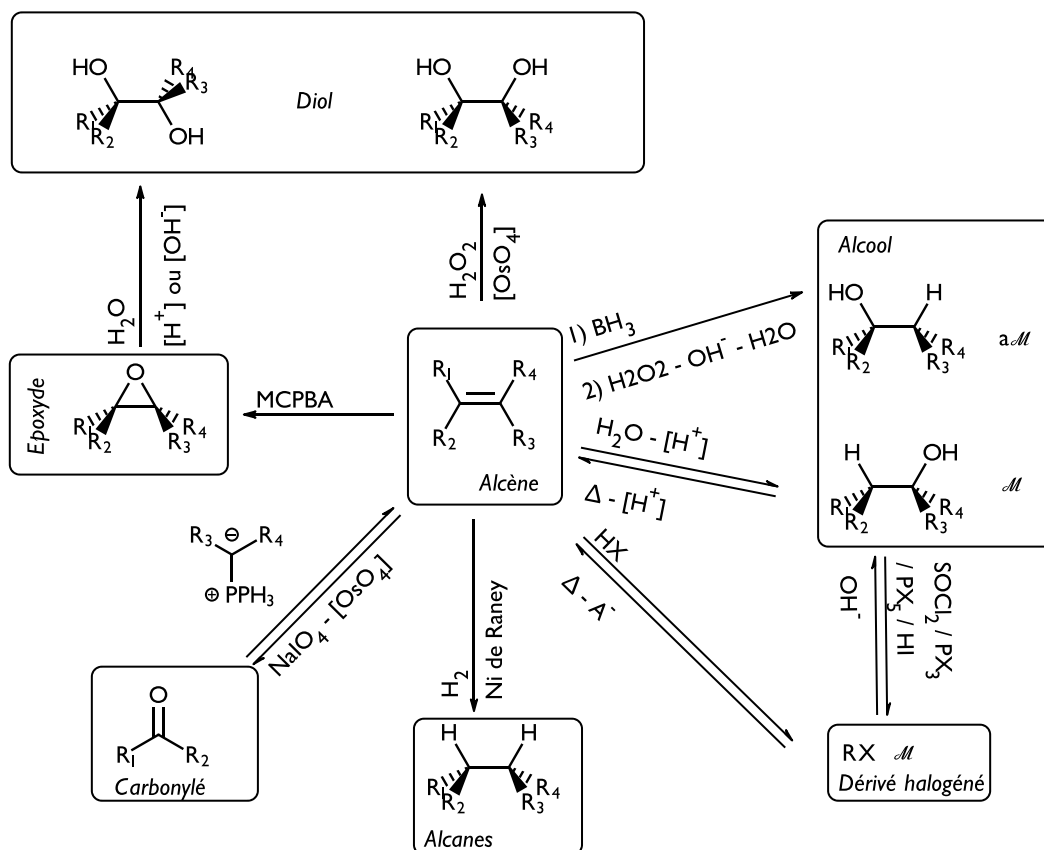
– ν est la fréquence de Bohr



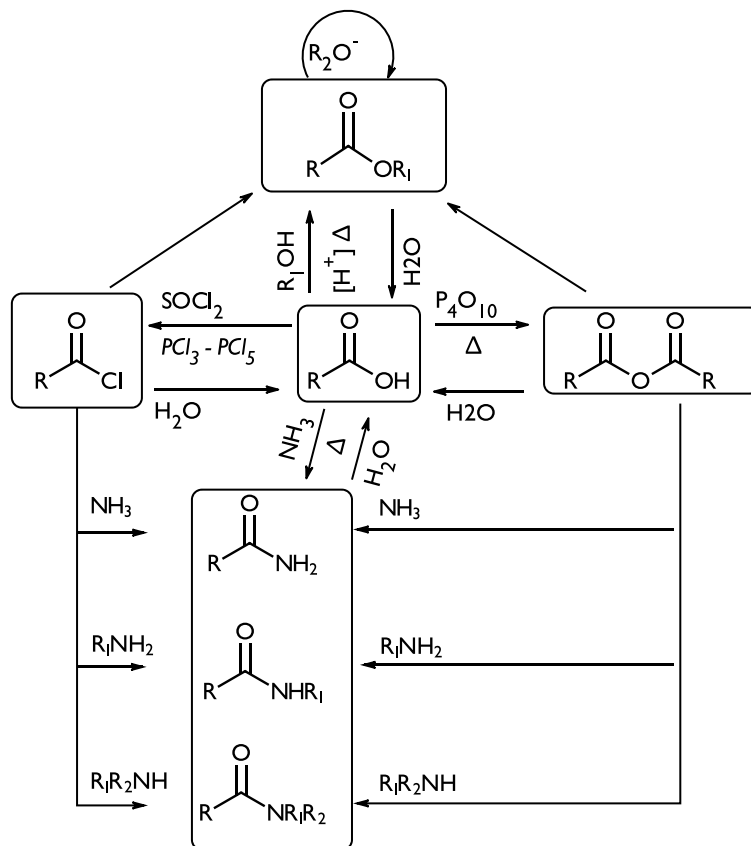
Battement quantique de NH_3

IV Chimie

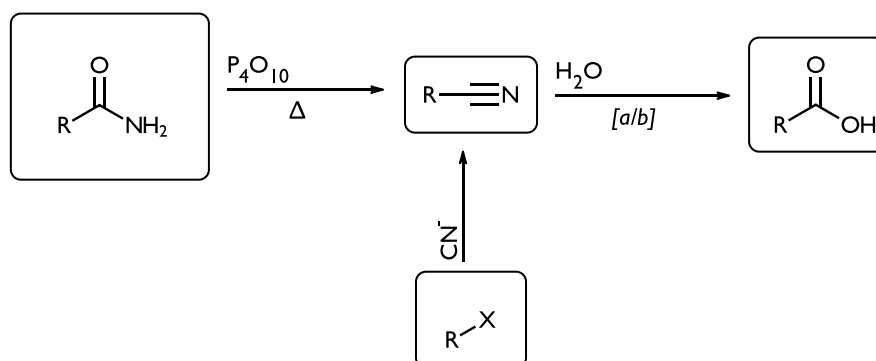
1 Alcènes



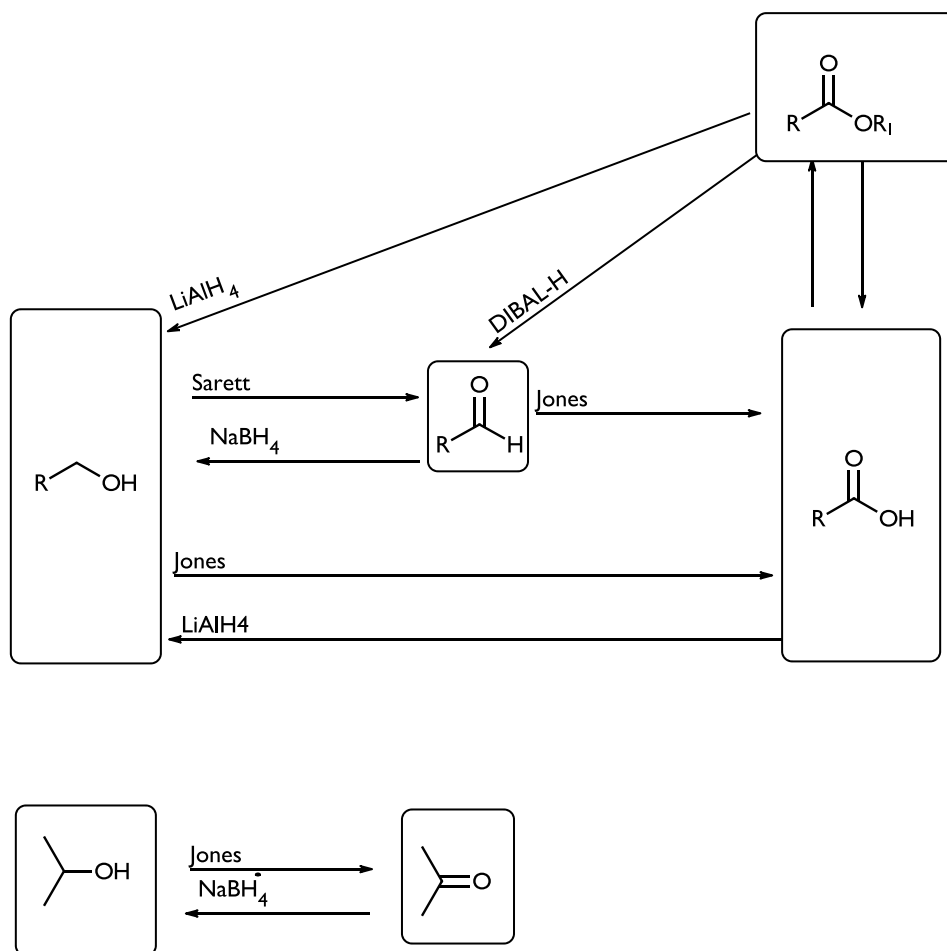
4 Dérivés d'acides



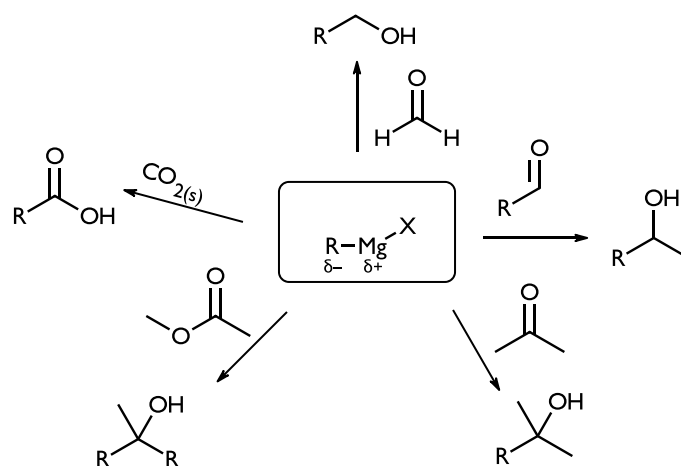
5 Nitriles



6 Oxydo-réduction



7 Organomagnésiens



1 Réactions

$$0 = \sum_i \vartheta_i X_i$$

- ϑ_i est le coefficient stœchiométrique de X_i
- ϑ_i est positif/négatif pour un produit/réactif
- L'équation est caractérisée par sa constante d'équilibre K

Activité d'un constituant

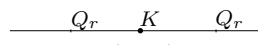
Définition

Solide pur	1
Liquide pur	1
Solvant	1

Soluté dilué	$\frac{[X_i]}{C}$ où $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$
Gaz parfait	$\frac{P_i}{P}$ où $P = 1 \text{ bar}$

$$Q_r = \prod_i a_i^{\vartheta_i}$$

- Q_r est le quotient réactionnel

**Relation de Guldberg et Waage**

À l'équilibre chimique on a

Théorème

$$K = Q_r = \prod_i a_i^{\vartheta_i}$$

- Les activités sont exprimées à l'équilibre
- Cette relation permet de déterminer la composition à l'équilibre

Expression rapide d'une constante d'équilibre

Méthode

$$(R) = \sum_j \lambda_j (R)_j \Rightarrow K_R = \prod_i (K_j)^{\lambda_j}$$

2 Tableau d'avancement

Si le système est fermé, les variations de quantités de matière de tous les réactants et produits sont liées

$$d\xi = \frac{dn_i}{\vartheta_i}$$

- $d\xi > 0$: Évolution dans le sens direct
- $d\xi < 0$: Évolution dans le sens indirect
- En intégrant on a $n_i = n_{i0} + \vartheta_i \xi$

- Le réactif limitant est le réactif pour lequel $\frac{n_i}{\vartheta_i}$ est le plus petit
- L'avancement est défini sur $[\xi_{min}, \xi_{max}]$
 - $\xi_{max} = \min_{\text{réactifs}} \frac{n_{i,0}}{|\vartheta_i|}$ est la disparition du réactif limitant
 - $\xi_{min} = -\min_{\text{produits}} \frac{n_{i,0}}{|\vartheta_i|}$ est la disparition du produit limitant
- Deux réactifs sont introduits en proportion stœchiométriques si $\frac{n_{1,0}}{\vartheta_1} = \frac{n_{2,0}}{\vartheta_2}$
Ils restent alors en proportion stœchiométriques dans l'état final

Définition

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

- α est le taux d'avancement de la réaction
- En présence de réactifs uniquement $\alpha = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$



Cela revient à considérer la part de quantité de matière maximale atteinte

On utilisera le taux d'avancement en particulier dans le cas de réactifs en proportions stoechiométriques

$$\tau = \frac{\text{Quantité de réactif limitant consommée}}{\text{Quantité initiale de réactif limitant}}$$

- τ est le taux de conversion

$$\eta = \frac{\xi}{\xi_{\max}} = \frac{\text{Quantité de produit obtenue}}{\text{Quantité obtenue si } \xi_{\max} \text{ atteint}}$$

- η est le rendement

3 Titrages

L'équation de titrage est $\alpha A + \beta B = \text{Produits}$

L'équivalence est définie par la relation $\frac{n_A^{\text{titré}}}{\alpha} = \frac{n_B^{\text{titrant}}}{\beta}$

On distingue deux phases de titrage

$$\begin{array}{ll} V < V_{eq} & \text{Tout le titrant est consommé} \quad \xi \approx \frac{C_B V}{\beta} \\ V > V_{eq} & \text{Tout le titré est consommé} \quad \xi \approx \frac{C_A V_A}{\alpha} \end{array}$$

Au cours d'un titrage quantitatif $\gg 10^4$ *puis vérification*, les quantités de matière des réactifs et des produits sont des **fonctions affines** du volume de réactif titrant versé

CHIMIE 2

TRANSFORMATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

1 Systèmes physico-chimiques

Système + Milieu extérieur = Univers

Différents systèmes

Définition

- Système **fermé** : Pas d'échanges de matière
- Système **ouvert** : Échanges de matière
- Système **isolé** : Pas d'échanges de matière et d'énergie

⚠

Constituant **chimique** \neq Constituant **physico-chimique** État physique précisé

Différents corps

Définition

- Corps **pur** : Système à un seul constituant chimique
- Corps **simple** : Constituant chimique formé d'un seul élément
- Corps **composé** : Constituant chimique formé de plusieurs éléments
- État d'agrégation : Précise la formule chimique du corps simple Atomicité et l'état physique

2 État d'un système

On décrit l'état d'un système à l'aide de grandeurs mesurables paramètres d'état (P, V, T, n, \dots)

Différentes grandeurs

Définition

- Grandeur **extensive** : Définie pour une partie ou tout du système $\propto n$
- Grandeur **intensive** : Définie en tout point du système indépendante de n

Composition du système

Définition

- Phase : Région où les grandeurs intensives sont fonctions continues de l'espace
- Phase uniforme : Phase dans laquelle les grandeurs intensives sont indépendantes de la position
- Système **homogène** : Une seule phase uniforme
- Système **hétérogène** Polyphasé : Plusieurs phases

Variables physico-chimiques

Définition

- **Variables** d'état : Grandeurs indépendantes dont la donnée décrit l'état du système
- **Fonctions** d'état : Grandeurs d'état extensives se déduisant des équations d'état à partir des variables d'état

- Les variations d'une fonction d'état ne dépendent pas de la nature de la transformation *Du chemin suivi*
- $\Delta Z = Z_2 - Z_1 = Z_e + Z_c$ et pour une variation infinitésimale $dZ = \delta Z_e + \delta Z_c$

Nature des transformations

- **Quasistatique** : Constituée d'une série d'états d'équilibre
- **Réversible** : Quasistatique repassant par les mêmes états en sens inverse
- **Isochore** : Volume constant
- **Isotherme** : Température constante
- **Monotherme** : $T_i = T_f = T_{ext}$
- **Isobare** : Pression constante
- **Monobare** : $P_i = P_f = P_{ext}$
- **Adiabatique** : Pas de transferts thermiques $Q = 0$

Caractérisation de l'équilibre

Un système est à l'état d'équilibre thermodynamique si on observe

- Équilibre **thermique** T identique en tout point
- Équilibre **mécanique** P identique en tout point
- **Composition identique** en tout point

- Deux états d'un même système présentent les mêmes espèces avec variation de grandeurs intensives

3 Exemples de systèmes

Mélange

- DEF: Un mélange est une phase contenant plusieurs constituants chimiques, qui sont identiquement considérés
- Un mélange est dit idéal si les interactions dans le mélange sont de même nature et de même intensité

Solution

- Une solution est une phase liquide ou solide contenant plusieurs constituants dont l'un d'eux *Majoritaire, le solvant* est traité différemment
- Une solution est dite idéale si les interactions soluté-soluté sont très faibles

4 Grandeurs

Propriétés liées aux grandeurs intensives

$$x_i = \frac{n_i}{n_\varphi}$$

- x_i est la fraction *titre* molaire de i dans la phase φ
- On notera y_i pour un gaz

$$w_i = \frac{m_i}{m_\varphi}$$

- w_i est la fraction *titre* massique de i dans la phase φ

$$[i] = \frac{n_i}{V_\varphi}$$

- $[i]$ est la concentration molaire de i dans la phase φ

$$P_i = x_i P$$

- P_i est la pression partielle de i
- Loi de Dalton : $P = \sum_i P_i$

Propriétés liées aux grandeurs extensives

$$Z_m = \frac{Z(T, P, n_j)}{\sum_j n_j}$$

- Z_m est la grandeur Z molaire du mélange
C'est une grandeur intensive en $Z \cdot \text{mol}^{-1}$
- Dans le cas d'un corps pur on note Z_m^*

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

- \bar{Z}_i est la grandeur Z molaire partielle du constituant i
C'est une grandeur intensive en $Z \cdot \text{mol}^{-1}$
- Pour un système à grande extension $\bar{Z}_i = \left(\frac{\delta Z}{\delta n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$
- On a $Z(T, P, n_j) = \sum_i n_i \bar{Z}_i$



Ne pas confondre \bar{Z}_i et $Z_{m,i}^*$ à deux exceptions près

- Le volume molaire d'un gaz parfait
- Un corps pur monophasé

Relation d'Euler

$$Z = \sum_i n_i \bar{Z}_i$$

5 État standard

État standard

Pour construire les tables thermodynamiques il faut définir un état de référence appelé état standard
Par définition $P^\circ = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$

DEF: La grandeur standard d'un mélange Z° est la valeur de Z lorsque tous les constituants sont dans leur état standard

$$Z^\circ(T, n_j) = \sum_i n_i Z_{m,i}^\circ(T)$$

- Z° ne dépend pas de P car $P = P^\circ$

État standard des constituants

A T	Pur	Mélange	Solution
Solide	Pur à P° et T	Pur à P° et T	\emptyset
Liquide	Liquide pur à P° et T	Liquide pur à P° et T	\emptyset
Gaz	Gaz parfait pur à P° et T	Gaz parfait pur à P° et T	\emptyset
Solvant	\emptyset	\emptyset	Liquide pur à P° et T
Soluté	\emptyset	\emptyset	Pur à P° et T et se comportant comme en infinie dilution

6 Grandeurs de réaction

Au lieu d'utiliser les variables de Gibbs (T, P, n_j) , le système étant fermé on a $n_i = n_{i0} + \nu_i \xi$, on utilise les variables de Donder (T, P, ξ)

$$\Delta_r Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

- $\Delta_r Z$ est la grandeur de réaction
C'est une grandeur intensive en $Z \text{ mol}^{-1}$

$$\Delta_r Z = \sum_i \nu_i \bar{Z}_i$$

- S'obtient par identification dans l'expression de

$$\Delta Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P} dn_i$$

Il ne faut pas confondre les relations $\Delta_r Z(T) = \sum_i \nu_i \bar{Z}_i$ et $Z = \sum_i n_i \bar{Z}_i$

$$\Delta_r Z^\circ = \sum_i \nu_i Z_{m,i}^\circ$$

- $\Delta_r Z^\circ(T)$ est la grandeur Z standard de réaction
Cette grandeur est intensive et en $Z \cdot \text{mol}^{-1}$

1 Principe de conservation de l'énergie

Premier principe de la thermodynamique

Pour tout système il existe une forme d'énergie appelée énergie interne U , fonction d'état extensive du système

$$\Delta U = W + Q$$

- W le travail algébriquement reçu par le système
- Q le transfert thermique algébriquement reçu par le système
- Sous forme infinitésimale on a $dU = \delta W + \delta Q$

$$\delta W_p = -P_{ext}dV$$

- On distingue le travail des forces de pression
- Si la transformation est réversible on a de plus $P = P_{ext}$

DEF: Une transformation sans travail utile *Uniquement W_n* est dite **thermomécanique**

Transformation isochore

- $W_p = 0$
- On note alors $Q = Q_V$

Transformation monobare

- On considère $P_i = P_f = P_{ext}$
- On pose alors $\mathcal{H} = U + PV$
- $\Delta \mathcal{H} = Q_P$
- On note $Q = Q_P$

2 Systèmes formés d'un corps pur

L'état du système ne dépend que de deux variables indépendantes

- Corps pur monophasé \Rightarrow 2 variables nécessaires
- 2 phases : Courbe d'équilibre \Rightarrow Une variable nécessaire
- 3 phases \Rightarrow Point triple

2.1 Capacités thermiques

$$C_P = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_P$$

- C_P est la capacité à pression constante
- $C_{Pm} = \frac{C_P}{n}$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

- C_V est la capacité à volume constant
- $C_{Vm} = \frac{C_V}{n}$

Cas du gaz parfait

- Les premières et deuxièmes lois de Joule donnent U_m et \mathcal{H} uniquement fonctions de T
- $C_{Pm} = C^\circ_{Pm}$
- $dU = nC_{Vm}(T)dT$
- $d\mathcal{H} = nC_{Pm}(T)dT$
- $\mathcal{H}_m = U_m + RT$ d'où $C_{Pm} = C_{Vm} + R$

	$C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$	$C_{Pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$	$\gamma = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}}$
Gaz _{monoatomique}	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{5}{3}$
Gaz _{diatomique}	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{7}{5}$

Cas des phases condensées

- Les phases condensées sont incompressibles $\Rightarrow U$ indépendant de V
- $C_{Pm} \simeq C_{Vm} \Rightarrow$ On note C_m
- $d\mathcal{H}_m \simeq dU_m \simeq C_m dT$
- $\mathcal{H}_{mi}(T, P) \simeq \mathcal{H}_{mi}(T, P^\circ) = \mathcal{H}^\circ_{mi}(T)$ d'où $C_m \simeq C^\circ_m$

2.2 Transformations

$$\Delta\mathcal{H} = Q_p = n\Delta_{vap}\mathcal{H}^\circ_i$$

- Vaporisation de $nmol$ de i sous la pression standard
- $\Delta_{vap}\mathcal{H}^\circ_i$ est l'enthalpie standard de vaporisation

En traçant $\mathcal{H}^\circ_{mi} = f(T)$ et comme $\frac{d\mathcal{H}^\circ_i}{dT} = C^\circ_{Pm} > 0$

- On a en considérant C°_{Pm} indépendantes de la température des morceaux de fonctions affines
- Approximation d'Ellingham \Rightarrow On néglige l'influence de la température \Rightarrow Portions de droites

Transformations avec changements d'états

On décompose en utilisant l'extensivité en

- Etapes dans un même état
- Etapes de changement d'état

3 Système formé d'un mélange de composition constante

- Pour un mélange de gaz parfaits $\bar{\mathcal{H}}_{mi} = \mathcal{H}^\circ_{mi}(T)$
- Pour un mélange liquide_{solide} idéal $\bar{\mathcal{H}}_{mi} = \mathcal{H}^*_{mi}(T, P) \simeq \mathcal{H}^\circ_{mi}(T)$

4 Système en réaction

4.1 Enthalpie et enthalpie standard de réaction

$$\Delta_r \mathcal{H} = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \overline{\mathcal{H}}_i \text{ or } \overline{\mathcal{H}}_i \simeq {}_{si} G^P \mathcal{H}_m^\circ(T) \text{ d'où } \Delta_r \mathcal{H} \simeq \sum_i \nu_i \mathcal{H}_{mi}^\circ(T) = \Delta_r \mathcal{H}^\circ(T)$$

- $\Delta_r \mathcal{H} > 0 \Rightarrow$ Réaction endothermique
- $\Delta_r \mathcal{H} < 0 \Rightarrow$ Réaction exothermique
- Système de gaz parfaits : $\Delta_r \mathcal{H} = \Delta_r \mathcal{H}^\circ(T)$
- Autres cas : $\Delta_r \mathcal{H} \simeq \Delta_r \mathcal{H}^\circ(T)$
- On a la même chose avec $\Delta_r U = \Delta_r U^\circ$

Lien entre $\Delta_r U^\circ$ et $\Delta_r \mathcal{H}^\circ$

En dérivant par rapport à ξ à P et T constant $\mathcal{H} = U + PV$ on a

$$\Delta_r \mathcal{H}^\circ = \Delta_r U^\circ + \left(\sum_i \nu_i \right) RT_0 \quad \left| \quad \begin{array}{l} \text{— En passant à l'état standard et car } \Delta_r V^\circ = \sum_i \nu_i V_{mi}^\circ \end{array} \right.$$

En présence de gaz on suppose $V_{mi(cd)}^\circ \ll V_{mi(g)}^\circ$ ce qui revient à ne considérer que les gaz dans la formule

Loi de Hess

$$(R) = \sum_i \lambda_i (R_i) \Rightarrow \Delta_r \mathcal{H}^\circ_R(T) = \sum_i \lambda_i \Delta_r \mathcal{H}^\circ_{R_i}(T)$$

La loi peut être écrite avec toutes les grandeurs extensives

4.2 Enthalpie standard de formation

Etat standard de référence

- L'état standard de référence d'un élément est en général l'état standard de son état d'agrégation le plus stable à T
- Exceptions
 - L'état standard de référence du carbone et l'état standard du carbone graphite à T
 - Pour $X=H,N,O,F,Cl$ l'état standard de référence est celui de X_2

Ne pas confondre état standard de référence d'un élément et état standard d'un constituant physico-chimique

- L'enthalpie standard de formation d'un constituant physico-chimique est par définition l'enthalpie standard de réaction de la réaction de formation
- ⚠ Il faut préciser les états physiques car leurs enthalpies de formation diffèrent
- Par convention $\Delta_f \mathcal{H}^\circ_{H^+} = 0$
- L'enthalpie standard de solvation d'un ion à 298K est l'enthalpie standard de réaction à 298 K de $i_{(g)} = i_{(solv)}$

$$\Delta_r \mathcal{H}^\circ(T_0) = \sum_i \nu_i \Delta_f \mathcal{H}_i^\circ(T_0) \quad \left| \quad \begin{array}{l} \text{— Pour } 0 = \sum_i \nu_i X_i \\ \text{— Cette relation est une conséquence de la loi de Hess} \end{array} \right.$$



Ne pas confondre \mathcal{H}°_{mi} et $\Delta_f \mathcal{H}^\circ_i$

4.3 Enthalpies standard caractéristiques

Enthalpie standard de dissociation de liaison

DEF: D_{AB} est l'enthalpie standard associée à la réaction $AB_{(g)} = A_{(g)} + B_{(g)}$ à 298 K

⚠ On considère une rupture homolytique de la liaison AB en atomes A et B

- D_{AB} est finalement **énergie de liaison**
- Dans le cas d'une réaction où toutes les espèces sont gazeuses on a

$$\Delta_r \mathcal{H}^\circ = \sum_i \epsilon_i D_i$$

– ϵ_i vaut ± 1 selon si la liaison est cassée ou formée

Définition

Enthalpie standard de combustion

DEF: $\Delta_{comb} \mathcal{H}^\circ(i_{(\varphi)})$ est l'enthalpie standard de réaction entre 1 $i_{(\varphi)}$ et $O_{2(g)}$ pour former $CO_{2(g)}$ et $H_2O_{(l)}$ à 298 K

- La réaction de combustion est exothermique et quantitative

Définition

Enthalpie standard de d'atomisation

DEF: $\Delta_{atom} \mathcal{H}^\circ(i_g)$ est l'enthalpie standard de la réaction à 298 K de i_g donnant les atomes la constituant sous forme gazeuse

Définition

Enthalpie standard réticulaire d'un cristal ionique

DEF: $\Delta_{ret} \mathcal{H}^\circ = E_R$ est l'enthalpie standard de réaction ayant pour produit 1 cristal ionique et comme réactifs les ions le constituant à l'état gazeux à 298 K

⚠ Ne pas confondre cette réaction avec celle de formation du solide *pas d'ions*

- Cette enthalpie traduit de l'énergie de cohésion du cristal

Définition

Enthalpie standard de première ionisation

DEF: $\Delta_{ion} \mathcal{H}^\circ = EI_1$ est l'enthalpie standard de la réaction $A_{(g)} = A_{(g)}^+ + e^-_{(g)}$ à l'état gazeux à 298 K

- On définit de même l'enthalpie standard de deuxième ionisation de la réaction $A_{(g)}^+ = A_{(g)}^{2+} + e^-_{(g)}$ à l'état gazeux à 298 K

Définition

Enthalpie standard d'attachement électronique

DEF: $\Delta_{att} \mathcal{H}^\circ$ est l'enthalpie standard de la réaction $A_{(g)} + e^-_{(g)} = A_{(g)}^-$ à l'état gazeux à 298 K

- On définit l'affinité électronique comme $-\Delta_{att} \mathcal{H}^\circ$

Définition

4.4 Influence de la température sur $\Delta_r \mathcal{H}^\circ$

Formule de Kirchhoff

$$\frac{d\Delta_r \mathcal{H}^\circ(T)}{dT} = \sum_i \nu_i C_{Pmi}^\circ(T) = \Delta_r C_P^\circ(T)$$

$$\text{D'où } \Delta_r \mathcal{H}^\circ(T) - \Delta_r \mathcal{H}^\circ(T_0) = \int_{T_0}^T \left(\sum_i \nu_i C_{Pmi}^\circ(T) \right) dT$$

Et simplification si C_P° indépendant de T

Expression analogue avec U et C_V°

Dans l'**approximation d'Ellingham** on néglige l'influence de T sur $\Delta_r C_P^\circ$
 $\Rightarrow \Delta_r \mathcal{H}^\circ(T) \approx \Delta_r \mathcal{H}^\circ(T_0)$



Pour une réaction à une température quelconque on décompose la réaction en plusieurs étapes fictives par extensivité de \mathcal{H} : une réaction à T_0 et un changement de température

Relation de Van't Hoff

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

$\Rightarrow K^\circ$ augmente diminue avec T si $\Delta_r \mathcal{H}^\circ > 0 < 0$

En intégrant la relation et en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham on peut déduire

$$\Delta_r \mathcal{H}^\circ = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{K^\circ_{T_2}}{K^\circ_{T_1}} \right)$$

Calculs d'enthalpies standard de réaction

- On combine les $\Delta_{R_i} \mathcal{H}^\circ$
- On utilise les enthalpies de formation standard des tables
- On combine les enthalpies standard de réaction caractéristiques décrites ci-dessus

Transformation isotherme, isobare

$$d\mathcal{H} = \Delta_r \mathcal{H} d\xi \text{ d'où en intégrant } \Delta \mathcal{H} = \int_0^\xi \Delta_r \mathcal{H}(T) d\xi$$

$$\Delta \mathcal{H} = \xi \Delta_r \mathcal{H} \approx \xi \Delta_r \mathcal{H}^\circ(T)$$

Pour une transformation à P et T constantes



Il est nécessaire de définir précisément le système dans ses états initiaux et finaux

1 Principe d'évolution des systèmes

Second principe

Il existe une fonction d'état extensive appelée entropie \mathcal{S} telle

$$\Delta \mathcal{S} = \mathcal{S}_e + \mathcal{S}_c$$

- $\mathcal{S}_e = \frac{Q}{T_{\text{frontière}}} = \int \frac{\delta Q}{dT_f}$ est l'entropie échangée
- \mathcal{S}_c est l'entropie créée, elle est positive
- $\mathcal{S}_c = 0$ définit une transformation réversible
- $d\mathcal{S} = d\mathcal{S}_e + d\mathcal{S}_c$

Théorème

- Transformation monotherme $\Rightarrow Q_{\text{rev}} > Q_{\text{irrev}}$
- L'entropie d'un système isolé ne peut que croître dans un processus réel
- L'entropie mesure le désordre à l'échelle moléculaire

$$\mathcal{S} = k_B \ln(\Omega)$$

- Équation de la thermodynamique statistique
- $k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_A}$ est la constante de Boltzmann

Remarque

Principe de Nernst Troisième principe.

L'entropie de tout corps cristallisé tend vers 0 quand T vers 0K

▲ A 0K l'ordre est maximal

Théorème

2 Fonction enthalpie libre

$$\mathcal{G} = \mathcal{H} - T\mathcal{S}$$

- \mathcal{G} est homogène à une énergie

Définition

Transformation monotherme et monobare

- Premier principe : $\Delta U = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) + W' + Q \Rightarrow \Delta \mathcal{H} = W' + Q$
- Second principe : $\Delta \mathcal{S} = \frac{Q}{T_{\text{ext}}} + \mathcal{S}_c$
- Variation d'enthalpie libre : $\Delta \mathcal{G} = W' - T_{\text{ext}}\mathcal{S}_c \leq W'$
- Cas thermomécanique $\Delta \mathcal{G} = -T_{\text{ext}}\Delta \mathcal{S}_c$ et $\Delta \mathcal{H} = Q$

\Rightarrow Au cours d'une évolution thermomécanique spontanée monotherme, monobare isotherme, isobare \mathcal{H} doit diminuer pour atteindre un état d'équilibre thermodynamique où \mathcal{G} est minimal

Démonstration

Identités thermodynamiques

$$dU = -PdV + TdS$$

A composition constante

$$dG = VdP - SdT$$

- A composition constante
- Se démontre à partir de l'autre identité
- On a également $dH = VdP + TdS$
- 💡 On inverse AdB et $-BdA$ par rapport à dU

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2} \Leftrightarrow H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

Relation de Gibbs-Helmholtz

Propriétés

3 Analyse d'entropies de systèmes

3.1 Corps purs

$$\begin{cases} dH_m = C_{Pm}dT + \left(\frac{\partial H_m}{\partial P}\right)_T dP \\ dH_m = TdS_m + V_mdP = T \left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_P dT + \left(T \left(\frac{\partial S_m}{\partial P}\right)_T + V_m\right) dP \end{cases}$$

$$\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_P = \frac{C_{Pm}}{T}$$

- En identifiant dT dans les deux expressions
- De manière analogue on identifie dP et on remplace $dS_m = \frac{C_{Pm}}{T}dT - \frac{R}{P}dP$ ce qu'on intègre pour retrouver une formule bien connue du cours de physique

Démo

3.2 Changement de température isobare

$$dS = \frac{nC_{Pm}}{T}dT$$

- Par ce qui précède
- Cette expression peut alors être intégrée
- Si on néglige les effets de température sur C_{Pm} on a $\Delta S = nC_{Pm} \ln \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$

3.3 Changement d'état d'un corps pur

💡 Le changement d'état d'un corps pur est une transformation réversible $\Rightarrow S_c = 0$

$$\Delta S = \frac{\xi \Delta_{1 \rightarrow 2} H^\circ}{T_{1 \rightarrow 2}^\circ}$$

⚠ Par une application des 1^{er} et 2^e principes

4 Propriétés de l'entropie en réaction

$$\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \overline{S}_i$$

⚠ $\Delta_r S$ dépend de T, P, ξ

Définition

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S_i^\circ(T)$$

- $\Delta_r S$ ne dépend que de T
- On note souvent S_i à la place de S_{mi}
- 💡 L'attribut molaire se retrouve dans les unités

Influence de la température

$$\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \frac{\sum_i \nu_i C_{P,i}^\circ}{T} = \frac{\Delta_r C_P^\circ(T)}{T}$$

- S'intègre puis se simplifie si $C_{P,i}^\circ$ ne dépendent pas de T

Approximation d'Ellingham : On néglige l'influence de T sur $\Delta_r S^\circ$ si il n'y pas de changements d'état
 $\Delta_r S^\circ(T) \approx \Delta_r S^\circ(T_0)$

Prévision du signe de $\Delta_r S^\circ$

L'entropie étant grande en présence de gaz \Rightarrow Désordre, $\Delta_r S^\circ$ augmente avec $\sum_{gaz} \nu_i$

Loi de Hess

$$(R) = \sum_i \lambda_i (R_i) \Rightarrow \Delta_r S^\circ_R(T) = \sum_i \lambda_i \Delta_r S^\circ_{R_i}(T)$$

5 Propriétés de l'enthalpie libre en réaction

$$\mu_i = \overline{G}_i$$

- μ_i est le potentiel chimique du constituant physico-chimique

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \overline{G}_i = \sum_i \nu_i \mu_i$$

$\Delta_r G$ dépend de T, P, ξ

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i G_i^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)$$

- $\Delta_r G$ ne dépend que de T
- $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$
Fonction affine de T dans l'approximation d'Ellingham

Influence de la température

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

- Si le constituant ne change pas d'état

RELATION DE GIBBS-HELMHOLTZ

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

- On utilise l'expression précédente

Loi de Hess

$$(R) = \sum_i \lambda_i (R_i) \Rightarrow \Delta_r G^\circ_R(T) = \sum_i \lambda_i \Delta_r G^\circ_{R_i}(T)$$

$$\Delta_r \mathcal{G}^\circ(T_0) = \sum_i \nu_i \Delta_f \mathcal{G}_i^\circ(T_0)$$

– L'enthalpie libre standard de formation est l'enthalpie libre standard de la réaction de formation

💡 Au cours d'une transformation réversible, isobare, isotherme $\Delta \mathcal{G} = 0$



Par définition toute grandeur standard relative à $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ est nulle à toute température

6 Constante d'équilibre thermodynamique

Définition

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r \mathcal{G}^\circ(T)}{RT}\right)$$

– Ou de manière équivalente $\Delta_r \mathcal{G}^\circ(T) = -RT \ln(K^\circ(T))$

– Par la loi de Hess : $(R) = \sum_i \lambda_i (R_i) \Rightarrow K^\circ(T) = \prod_i (K^\circ_{R_i}(T))^{\lambda_i}$

RELATION DE VAN'T HOFF

Propriétés

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



On dérive la définition de K°

- K° augmente diminue avec T quand $\Delta_r \mathcal{H}^\circ > 0 < 0$
- Dans l'approximation d'Ellingham

$$\ln(K^\circ(T)) = -\frac{\Delta_r \mathcal{H}^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r \mathcal{S}^\circ}{R}$$

Définition

Température d'inversion

La température d'inversion est la température pour laquelle $K^\circ(T_i) = 1 \Leftrightarrow \Delta_r \mathcal{G}^\circ(T_i) = 0$

$$\text{On a alors } T_i = \frac{\Delta_r \mathcal{H}^\circ}{\Delta_r \mathcal{S}^\circ}$$



On n'a généralement pas $\Delta_r \mathcal{S}^\circ = \frac{\Delta_r \mathcal{H}^\circ}{T}$

Cela impliquerait $\Delta_r \mathcal{G}^\circ = 0$ ce qui n'est vrai que dans certaines situations *Changements d'états*

1 Potentiels chimiques

Définition

$$\mu_{i(\varphi)} = \overline{\mathcal{G}_{i(\varphi)}} = \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial n_{i(\varphi)}} \right)_{T, P, n_{j \neq i(\varphi)}}$$

– Le potentiel chimique est une grandeur intensive en J.mol^{-1}

⚠ Dans le cas d'un système polyphasé il faudra préciser le nom du constituant et sa phase

– Un système plus stable à μ plus petit

IDENTITÉS THERMODYNAMIQUES

$$d\mathcal{G} = -SdT + VdP + \sum_i^N \mu_i dn_i$$

- Par identification dans l'expression de $d\mathcal{G}$
- Ces définitions sont aussi valables pour $i(\varphi)$
- $dU = TdS + PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$
- $d\mathcal{H} = TdS + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$

RELATION D'EULER

$$\mathcal{G} = \sum_i n_i \mu_i$$

Cette relation permettra de calculer $\Delta\mathcal{G} = \mathcal{G}_f - \mathcal{G}_i$

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -\overline{S}_i$$

- Cette relation s'obtient par le théorème de Schwartz
- Corps pur monophasé : $\left(\frac{\partial \mu_{i(\varphi)}^*}{\partial T} \right)_P = -S_{mi(\varphi)}^* < 0$

INFLUENCE DE LA PRESSION

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \overline{V}_i$$

- Cette relation s'obtient par le théorème de Schwartz
- Corps pur monophasé : $\left(\frac{\partial \mu_{i(\varphi)}^*}{\partial P} \right)_T = V_{mi(\varphi)}^* > 0$
- L'influence de la pression sur μ est grande pour des gaz et négligée pour des phases condensées

RELATION DE GIBBS-DUHEM

$$\text{À } T \text{ et } P \text{ constantes } \sum_i n_i d\mu_i = 0 \Rightarrow \sum_i x_i d\mu_i = 0$$

$$\mathfrak{A} \left\{ \begin{array}{l} d\mathcal{G} = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \\ d\mathcal{G} = -SdT + VdP + \sum_i^N \mu_i dn_i \end{array} \right.$$

RELATION DE GIBBS-HELMHOLTZ

$$\left(\frac{d \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)}{\partial T} \right)_{P, n_j} = -\frac{\overline{H}_i}{T^2}$$

De manière analogue aux grandeurs non partielles

Propriétés

2 Expressions de potentiels chimiques

Corps pur

$$\mu_{i(\varphi)}^*(T, P) = \mu_{i(\varphi)}^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P V_{mi\varphi}(T, P) dP$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{i(\varphi)}^*}{\partial P} \right)_T = V_{mi(v\varphi)}^*$$

CAS DU GAZ PARFAIT PUR

$$\mu_{i(g)}^*(T, P) = \mu_{i(g)}^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$$

CAS DES PHASES CONDENSÉES PURES

$$\mu_{i(pc)}^*(T, P) = \mu_{i(pc)}^\circ(T) + V_{mi(s)}^*(P - P^\circ)$$

$$\mu_{i(pc)}^*(T, P) \approx \mu_{i(pc)}^\circ(T)$$

💡 On négligera si on n'a pas de données sur $V_{mi(s)}^*$

Propriétés

Mélange

CAS DU GAZ PARFAIT PUR

$$\mu_{i(g)}(T, P, n_j) = \mu_{i(g)}^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)$$

$$P_i = x_i P = \frac{n_i RT}{V}$$

– On retrouve également l'expression suivante \Rightarrow Mélange idéal

CAS DU MÉLANGE IDÉAL

$$\mu_{i(\varphi)}(T, P) = \mu_{i(\varphi)}^*(T, P) + RT \ln(x_{i(\varphi)})$$

– $\mu_{i(\varphi)}^*(T, P)$ est le potentiel chimique de i pur dans le même état physique
État de référence du corps pur ERCP

CAS D'UN MÉLANGE SOLIDE OU LIQUIDE IDÉAL

$$\mu_{i(\varphi)}(T, n_j) \approx \mu_{i(\varphi)}^*(T, P) + RT \ln(x_{i(\varphi)})$$

– On néglige l'influence de la pression

Propriétés

Solution infiniment diluée

SOLUTÉ

$$\mu_i(T, C_i) = \mu_{i,C,\infty}^*(T) + RT \ln \left(\frac{C_i}{C^\circ} \right)$$

– On néglige l'influence de la pression
– L'état de référence est l'état infiniment dilué à C° , P° et T
Il est hypothétique
Extrapolation
– On a aussi $\mu_i(T, x_i) = \mu_{i,x,\infty}^*(T) + RT \ln(x_i)$

SOLVANT

$$\mu_{solv}(T, x_j) = \mu_{solv}^\circ(T)$$

– L'état standard est celui du solvant pur
– On a $x_{solv} \approx 1$

Propriétés

3 Activité

$$\mu_{i(\varphi)} = \mu_{i(\varphi)}^{\circ} + RT \ln(a_{i(\varphi)}^{\circ})$$

- L'état de référence est l'état standard
- a_i° est l'activité du constituant relative à l'état standard
Elle est sans dimension

Dans l'état standard, l'activité du constituant $i(\varphi)$ est égale à 1

Composant	Expression de a	État de référence
Gaz parfait pur	$a = \frac{P}{P^{\circ}}$	Standard
Phase condensée pure	$a = 1$	Standard
Gaz parfait dans un mélange	$a_{i(g)} = \frac{P_i}{P^{\circ}}$	Standard
Constituant d'un mélange idéal l ou s	$a_{i(\varphi)} = x_{i(\varphi)}$	ERPC _{Corps pur}
Soluté	$a_{i,C} = \frac{C_i}{C^{\circ}}$ ou $a_{i,x} = x_i$	ERID _{Infiniment dilué}
Solvant	$a_{solv} = 1$	Standard

Systèmes non idéaux

$$a_{i,r\acute{e}el} = \gamma_i \times a_{i,id\acute{e}al}$$

- Les coefficients d'activité γ_i dépendent de T et de la composition
- $\gamma_i = 1$ si idéalité



Si les solutions ne sont pas assez diluées on ne peut assimiler K° à sa valeur dans la relation de Guldberg et Waage \Rightarrow Écart aux valeurs théoriques obtenues expérimentalement

Mélanges idéaux

$$\Delta_{mix}Z = Z_{fin} - Z_{ini} = \sum_i (\bar{Z}_i - Z_{mi}^*)$$

- Pour un mélange réalisé à T et P constantes

$$\begin{aligned} \Delta_{mix}\mathcal{G} &= \sum_i n_i (\mu_i(T, P, n_j) - \mu_i^*(T, P)) \\ &= RT \sum_i n_i \ln(x_i) < 0 \end{aligned}$$

Pour un mélange idéal

$$\mu_i(T, P, n_j) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i < 0)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{mix}\mathcal{S} &= - \left(\frac{\partial \Delta_{mix}\mathcal{G}}{\partial T} \right)_{P, n_j} \\ &= -R \sum_i n_i \ln(x_i) > 0 \end{aligned}$$

On augmente le désordre dans le mélange

$$\Delta_{mix}\mathcal{H} = \Delta_{mix}\mathcal{G} + T\Delta_{mix}\mathcal{S} = 0$$

- On a alors $\forall i \bar{\mathcal{H}}_i = \mathcal{H}_{mi}^*$
- De même $\Delta_{mix}V = - \left(\frac{\partial \Delta_{mix}\mathcal{G}}{\partial P} \right)_{T, n_j} = 0$
 $\forall i \bar{V}_i = V_{mi}^*$
- De même $\Delta_{mix}U = \Delta_{mix}\mathcal{H} - P\Delta_{mix}V = 0$
 $\forall i \bar{U}_i = U_{mi}^*$

1 Evolution spontanée

Affinité chimique

$$\delta S_c = \frac{\mathcal{A} d\xi}{T}$$

- Définition de de Donder
- \mathcal{A} est une grandeur intensive de T, P, n_j en J.mol^{-1}

$$\mathcal{A} = - \sum_i \nu_i \mu_i = - \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \xi} \right) = - \Delta_r \mathcal{G}$$

$$\Delta \begin{cases} d\mathcal{G} = -SdT + VdP - \mathcal{A}d\xi \\ d\mathcal{G} = -SdT + VdP + \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi \end{cases}$$

En appliquant le Théorème de Schwartz

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

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

Définition

Condition d'équilibre

Pour un système fermé en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur, siège d'une réaction

- Condition d'évolution spontanée : $\mathcal{A} d\xi > 0$
 - $\mathcal{A} > 0 \Rightarrow d\xi > 0$: Evolution dans le sens direct
 - $\mathcal{A} < 0 \Rightarrow d\xi < 0$: Evolution dans le sens indirect
- Condition d'équilibre : $\mathcal{A} = 0$

Théorème

$$\begin{cases} \mathcal{A} = - \sum_i \nu_i \mu_i \\ \mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i) \end{cases} \Rightarrow \mathcal{A} = - \left(\sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) \right) - RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) \text{ et on identifie}$$

Démonstration

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln(Q_r) = RT \ln \left(\frac{K^\circ(T)}{Q_r} \right)$$

- On pose $\mathcal{A}^\circ(T) = - \left(\sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) \right) = -\Delta_r \mathcal{G}^\circ(T)$
- On pose $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$
- $K^\circ(T) = \exp \left(\frac{\mathcal{A}^\circ}{RT} \right)$ à partir de sa définition

2 Equilibre chimique

RELATION DE GULDBERG-WAAGE

$$\mathcal{A} = 0 \Leftrightarrow K^\circ(T) = Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

- $\Delta K^\circ(T)$ ne dépend que de T

Equilibres avec gaz

On peut utiliser

- La loi de Dalton S_i P constante
- La loi des gaz parfaits S_i T, V constants

- On réalisera un tableau d'avancement où on intégrera une colonne $n_{gaz,tot}$
- Si $\sum_{gaz} \nu_i = 0$ alors la pression n'est pas facteur d'équilibre ξ_{eq} indépendant de P



Unités : T en K, V en m^3 , P et P° en Pa, n en mol

Systèmes hétérogènes

- A partir de l'état initial il faut déterminer le sens d'évolution spontanée \triangle Possible repos chimique
- Dans l'état final deux situations sont envisageables
 - Equilibre atteint \Rightarrow RGW
 - Rupture d'équilibre \Rightarrow Disparition d'un constituant $\Rightarrow \xi = \xi_{max}$ \triangle Pas de RGW

On suppose l'équilibre et on calcule ξ_{eqRGW} et on vérifie $\xi_{eq} < \xi_{max}$

3 Variation des fonctions d'état

Passage par $\Delta_r Z$ Utile pour \mathcal{H}

- $dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, n_j} dP + \Delta_r Z d\xi$ et simplification à P et T constants puis intégration
- Pour \mathcal{H} on utilisera $\Delta_r \mathcal{H} \approx \Delta_r \mathcal{H}^\circ$

Utilisation de la relation d'Euler Utile pour les autres fonctions d'état.

- $\Delta Z = Z(\xi) - Z(0)$ puis expressions des deux Z avec la relation d'Euler
- $n_i(\xi) = n_i(0) + \nu_i \xi$
- On regroupe les termes en ξ
- On identifie $\Delta_r Z(\xi)$
 - \triangle Pour \mathcal{G} on remplacera ici à la place les $\mu_i(\xi)$ par leur valeur



Pour \mathcal{S} il sera plus astucieux d'utiliser $\Delta \mathcal{G} = \Delta \mathcal{H} - T \Delta \mathcal{S}$

4 Variance

$$\mathcal{V} = X - R_{ind}$$

- \mathcal{V} est la variance du système
- X est le nombre de variables **intensives**
 - $\boxplus T, P, x_i$
- R_{dep} est le nombre de relations indépendantes
 - \boxplus Phase : $\sum_{phase} x_i = 1$, RGW indépendantes, electroneutralité

\triangle On ne compte pas la relation $x = 1$ pour un corps pur

$$\mathcal{L} = X - R_{ind} - C = \mathcal{V} - C$$

- \mathcal{L} est le nombre de degrés de liberté
C'est le nombre de variables à fixer pour que les autres soient uniques
- C est le nombre de contraintes fixées par l'examineur
☛ T, P

Calculs de variance

- Nombre de variables intensives
- Nombre de relations indépendantes
⚠ Ne pas oublier comme relation les avancements identiques de deux composés d'une même phase
- Variance
- Degrés de liberté



On suppose les solides non miscibles généralement *Sauf si métaux de même structure et rayons proches*



- La pression n'est pas facteur d'équilibre sans gaz ou si $\sum_{gaz} \nu_i = 0$
- La température n'est pas facteur d'équilibre pour une réaction athermique K° indépendant de T - Cf. Van't Hoff

1 Changement d'état

On considère un changement d'état monobare

- P fixé $\Rightarrow T$ reste la même tout au long du changement d'état
 \Rightarrow Transformation réversible

$$n\mathcal{L}_{1\rightarrow 2} = \Delta\mathcal{H}$$

- $\mathcal{L}_{1\rightarrow 2}$ est la chaleur latente molaire de changement d'état
- En pratique $n\mathcal{L}_{1\rightarrow 2} = \Delta_{1\rightarrow 2}\mathcal{H}$

$$\Delta\mathcal{S} = \frac{n\mathcal{L}_{1\rightarrow 2}}{T_{1\rightarrow 2}}$$

- Réversible \Rightarrow Pas d'entropie créée

$$\Delta\mathcal{G} = \Delta\mathcal{H} - T_{1\rightarrow 2}\Delta\mathcal{S} = 0$$

$$\mu_1^*(T_{1\rightarrow 2}, P) = \mu_2^*(T_{1\rightarrow 2}, P)$$

$\Delta\mathcal{G} = \mathcal{G}_{m2}^* - \mathcal{G}_{m1}^*$ et l'enthalpie molaire d'un corps pur est son potentiel chimique

Propriétés

Influence de la température

Élément	Expression	Approximation d'Ellingham $S_i P = P^\circ$
\mathcal{H}	$\frac{d\mathcal{H}_{m\varphi}}{dT} = C_{Pm\varphi}$	$\mathcal{H}_{m\varphi}^*(T, P^\circ) = \mathcal{H}_{m\varphi}^\circ(T)$
\mathcal{S}	$\frac{d\mathcal{S}_{m\varphi}}{dT} = \frac{C_{Pm\varphi}}{T}$	$\mathcal{S}_{m\varphi}^*(T, P^\circ) = \mathcal{S}_{m\varphi}^\circ(T)$
μ	$\frac{d\mu_{m\varphi}}{dT} = -\mathcal{S}_{m\varphi}^* < 0$	$\mu_{m\varphi}^*(T, P^\circ) = \mu_{m\varphi}^\circ(T)$

Dans l'approximation d'Ellingham la courbe $f(T)$ est dans les trois cas constituée de portions de droites
 Contrairement à \mathcal{H} et \mathcal{S} la courbe est continue pour μ

Propriétés

Transfert de corps entre deux phases

On étudie $B_{(1)}=B_{(2)}$, on a $\mathcal{A} = \mu_{B(1)} - \mu_{B(2)} = 0 \Leftrightarrow \mu_{B(1)} = \mu_{B(2)}$ à l'équilibre

De plus $\mu_{B(1)} > \mu_{B(2)} \Rightarrow \mathcal{A} > 0 \Rightarrow$ Évolution dans le sens direct

La matière descend donc les potentiels \Rightarrow Phase au plus petit $\mu(T, P)$ la plus stable

Exemple

Équilibre liquide vapeur

$B_l = B_g$ à un équilibre où $\mu_l^*(T) = \mu_l^\circ(T) = \mu_g^\circ + RT \ln \left(\frac{P_B^*}{P^\circ} \right)$

P_B^* est la pression de vapeur saturante

- $P < P_B^* \Rightarrow$ Monophasé vapeur
- $P > P_B^* \Rightarrow$ Monophasé liquide
- $P = P_B^* \Rightarrow$ Équilibre liquide vapeur

Exemple

RELATION DE CLAUSIUS-CLAPEYRON

$$\frac{d \ln \frac{P_B^*}{P^\circ}}{dT} = \frac{\Delta_{vap} \mathcal{H}^\circ_B}{RT^2}$$



Comme $K^\circ = \frac{P_B^*}{P^\circ}$ et par la relation de Van't Hoff

– Peut alors s'intégrer en

$$\ln \left(\frac{P_B^*(T)}{P_1^*} \right) = -\frac{\Delta_{vap} \mathcal{H}^\circ_B}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Formule de Clapeyron

$$\mathcal{L}_{1 \rightarrow 2} = T (V_{m2} - V_{m1}) \frac{dP}{dT}$$

– Cette formule permet de déterminer les équations des courbes de changement d'état sur un diagramme de Clapeyron

1 Généralités

Équation générale

Donneur = Accepteur + Particule échangée $\Leftrightarrow D=A + P$

Réaction	Équation	Constante de réaction	Relation
Acido-basique	$AH=A^- + H^+$	K_a	Guldberg-Waage
Complexation	$ML=M + L$	K_d ou $\beta = K_f$	Guldberg-Waage
Précipitation	$M_\alpha L_\beta=\alpha M + \beta L$	K_s	Guldberg-Waage
Oxydoréduction	$\beta R_{ed}=\alpha O_x + \vartheta_e e^-$	$E_{Ox/R_{ed}}$	Nernst $E = E_0 + \frac{0.06}{\vartheta_e} \ln \left(\frac{a_{O_x}^\alpha}{a_{R_{ed}}^\beta} \right)$

Propriétés

Étude générale

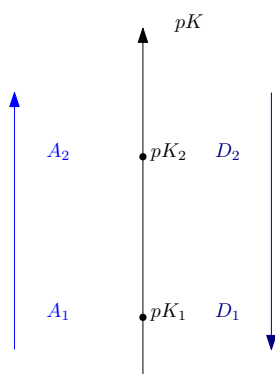


Diagramme de Force

On considère $D=A + 1 P$

Par la Relation de Guldberg-Waage

$$K = \frac{(A)(P)}{(D)} \Leftrightarrow pP = PK + \log \left(\frac{(A)}{(D)} \right)$$

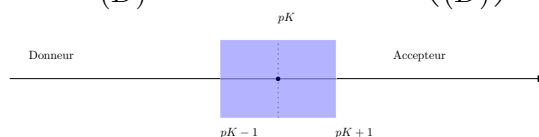


Diagramme de prédominance

Propriétés

Une espèce est négligeable devant l'autre si $[a] < \frac{[A]}{10}$ soit $pP < pK - 1$



Pour comparer des réactions d'échange il faut que le nombre de particules échangées soit égal à 1

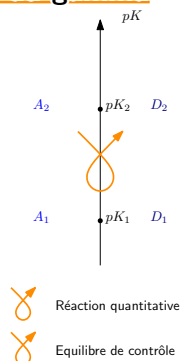
Réaction prépondérante

DEF: La réaction prépondérante est celle qui possède l'avancement le plus grand

- On peut la déterminer graphiquement
 - Diagramme de force : Règle du gamma
 - Diagramme de prédominance : Deux espèces aux domaines disjoints réagissent ensemble

Définition

Règle du gamma

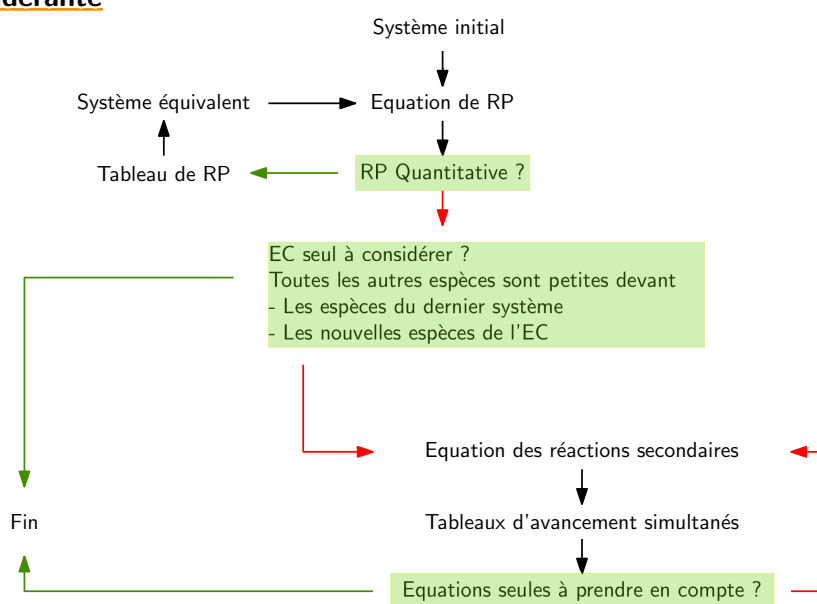


- On trace l'échelle des pK
- On place les couples
- On souligne ceux impliqués en tant que réactifs
- On détermine la réaction principale par la méthode du gamma



On ne peut former de produit incompatible *Domaines disjoints* avec un réactif

Méthode de la réaction prépondérante



On envisage une réaction à la fois



Toujours commencer par tracer diagramme de force et de prédominance

2 Acides Bases

Forts

Faibles

Acides

Bases

Acides

Bases

Réaction quantitative : $x \simeq C_0$ $C_0 - x \simeq C_0$ si $K_{a/b} \ll 1$

$$pH = -\log C_0 \quad pH = 14 + \log C_0 \quad pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_0) \quad pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_0)$$

— Ampholyte : $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$

⚠ Se retrouve en calculant $K_{a1}K_{a2}$

Solution tampon

DEF: Solution dont le pH est peu influencé par le milieu extérieur

- On la réalise en formant un mélange contenant majoritairement AH et A^-
 $\Rightarrow pH \in [pK_a - 1, pK_a + 1]$

“

Première acidité forte \Leftrightarrow Dissociation totale immédiate dans l'eau en la base conjuguée

“

Pour les polyacides

$$- V_{eqn} = nV_{eq1}$$

- On utilise parfois la conservation de la matière $C_0 = [HA] + [H_2A^+] + [A^-] = [HA] \left(1 + \frac{h}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{h} \right)$

3 Titrages

- A l'équivalence il y a changement de la prédominance
 L'espèce consommée a totalement disparue

- Commencer par tracer les diagrammes de prédominance des espèces superposés aux zones de virages
- Vérifier que la réaction de titrage est quantitative
- Attention aux réactions de titrage simultanées $\Delta K \leq 10^4$

⚠ On ne sommera pas les réactions simultanées



On peut vérifier la faisabilité d'un suivi pH métrique en approchant la hauteur du saut



On détermine le pH à l'équivalence et 2ml après

A la demi-équivalence pour une réaction quantitative d'un acide faible non initialement partiellement dissocié $pH = pK_a$

“

La quantité consommée est égale à la quantité formée de base conjuguée

4 Conductimétrie

- On obtient des portions de droite si la dilution est négligeable et les réactions successives

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ \frac{n_i}{V_0 + V} \quad n_i(V) \text{ varie de manière affine si réaction quantitative}$$

1. $V \ll V_0$ Grand volume d'eau
2. On trace $\sigma_{cor} = \frac{V_0 + V}{V_0}$

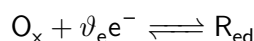
⚠ Ne pas oublier les ions spectateurs



$\lambda^\circ_{H_3O^+}$	350ua
$\lambda^\circ_{OH^-}$	200ua
λ°_{autres}	50ua

Définition

- Les réactions d'oxydo-réduction consistent en un échange d' e^- entre
 - L'oxydant_{Accepteur}
 - Le réducteur_{Donneur}



- \rightarrow : Réduction
- \leftarrow : Oxydation

1 Electrochimie

Cellule électrochimique

DEF: Une **électrode** est un ensemble composé d'un conducteur et d'un électrolyte

DEF: Une cellule électrochimique est une association de deux électrolytes souvent reliées par une jonction
La cellule électrochimique peut transférer de l'énergie électrique par suite de réactions aux interfaces

Mode de fonctionnement	Type	Énergie chimique	Énergie électrique
Générateur	Pile		\rightarrow
Récepteur	Électrolyseur		\leftarrow

Définition

Force électromotrice

- Sens conventionnel d'orientation : Courant de la droite vers la gauche e^- de gauche à droite

$$e = \phi_D - \phi_G$$

- En court circuit soit à $i = 0$
- e est la force électromotrice
- ϕ_i est le potentiel de i
- D'où $e = (\phi_D - \phi_{SD}) + (\phi_{SD} - \phi_{SG}) - (\phi_{SG} - \phi_G)$
 $e = \psi_{DS_D} - \psi_{GS_G} + \psi_J \approx \psi_{DS_D} - \psi_{GS_G}$,
 La différence de potentiel interfaciale. On définit
 e° Tout en état standard

Définition

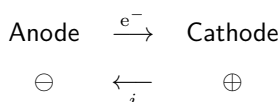


Oxydation_{Anode}

Réduction_{Cathode}



Pour une pile :



Le pôle \oplus est celui de E le plus grand : $e = E_+ - E_-$

2 Éléments thermodynamiques

DEF: Électrode standard à Hydrogène : $\text{Pt}|\text{H}_{2(\text{g})} : P_{\text{H}_2} = 1 \text{ b } |\text{H}_{(\text{aq})}^+ : a_{\text{H}^+} = 1_{\text{e } pH=0}$

DEF: On appelle potentiel redox du système $\text{M}|\text{O}_x|\text{R}_{\text{ed}}$ la fem de la pile constituée de

- Une ESH à gauche
- La cellule considérée à droite

$$e = E_{\text{O}_x, \text{R}_{\text{ed}}} = \phi_{\text{M}} - \phi_{\text{Pt, ESH}}$$

- A courant nul
- Δ Potentiel redox \neq Potentiel électrique de la solution
- On définit $E^\circ_{\text{O}_x, \text{R}_{\text{ed}}}$ Tout en état standard

ÉQUATION PRATIQUE DANS UNE PILE

$$e = E_{\text{O}_{x\text{D}}, \text{R}_{\text{edD}}} - E_{\text{O}_{x\text{G}}, \text{R}_{\text{edG}}}$$

- Le terme de jonction est ici négligé
- $e = E_{\text{O}_{x\text{D}}, \text{R}_{\text{edD}}} - E_{\text{O}_{x\text{G}}, \text{R}_{\text{edG}}} + U_J$
- $|e| = E_+ - E_-$



Sens conventionnel d'écriture $\text{O}_x + \vartheta_e \text{e}^- \rightleftharpoons \text{R}_{\text{ed}}$ et couple Oxydant/Réducteur

Étude thermodynamique d'une pile

- On étudie la pile *Solutions - Conducteurs*, un système fermé
- On définit $\vartheta_{\text{D}} \text{O}_{x\text{D}} + \vartheta_{\text{G}} \text{R}_{\text{edG}} = \vartheta_{\text{D}} \text{R}_{\text{edD}} + \vartheta_{\text{G}} \text{R}_{\text{edD}}$
- On applique les deux principes de la thermodynamique

$$dU = -P_{\text{ext}} dV + \delta W' + \delta Q \text{ et } T dS = T \delta S_c + \frac{T}{T_{\text{ext}}} \delta Q$$

- D'où $d\mathcal{G} = dU - T dS - S dT + P dV + V dP = \delta W' - T \delta S_c - S dT + V dP$

DEF: On définit l'affinité électrochimique $\delta S_c = \frac{\bar{\mathcal{A}} d\xi}{T}$ d'où $d\mathcal{G} = \delta W' - \bar{\mathcal{A}} d\xi - S dT + V dP$

- Or comme $d\mathcal{G} = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i = -S dT + V dP + (\sum_i \vartheta_i \mu_i) d\xi$
- On identifie $(\sum_i \vartheta_i \mu_i) d\xi = \delta W' - \bar{\mathcal{A}} d\xi$

$$\bar{\mathcal{A}} d\xi = \delta W'$$

- $\bar{\mathcal{A}} d\xi$ traduit de la partie chimique
- $\delta W'$ traduit de la partie électrique

- La charge électrique échangée à chaque électrode est donc $dq = \mathcal{N}_A e dn_e = \mathcal{F} dn_e = \mathcal{F}(\vartheta_e d\xi)$
- $\delta W' = -\delta W_{\text{elec}} = -u idt = -u dq = -\vartheta_e \mathcal{F} u(\phi_D - \phi_G) d\xi = -\vartheta_e \mathcal{F} e d\xi$

$$\mathcal{A} = \vartheta_e \mathcal{F} e$$

- En fonctionnement quasi-réversible $i = 0$ $\delta S_c = \bar{\mathcal{A}} = 0$
- Comme $\bar{\mathcal{A}} = \mathcal{A} + \vartheta_e \mathcal{F}(\phi_G - \phi_D)$
- Dans les conditions standard on a $\mathcal{A}^\circ = \vartheta_e \mathcal{F} e^\circ$

Expressions des grandeurs de réaction

Grandeurs de réaction	Grandeurs standard
$\Delta_r \mathcal{G} = -\mathcal{A} = -\vartheta_e \mathcal{F} e$	$\Delta_r \mathcal{G}^\circ = -\mathcal{A}^\circ = -\vartheta_e \mathcal{F} e^\circ$
$\Delta_r \mathcal{S} = - \left(\frac{\partial \Delta_r \mathcal{G}}{\partial T} \right)_{P, \xi} = \vartheta_e \mathcal{F} \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P, \xi}$	$\Delta_r \mathcal{S}^\circ = \vartheta_e \mathcal{F} \frac{de^\circ}{dT}$
$\Delta_r \mathcal{H} = \Delta_r \mathcal{G} + T \Delta_r \mathcal{S} = \vartheta_e \mathcal{F} \left(-e + T \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P, \xi} \right)$	$\Delta_r \mathcal{H}^\circ = \vartheta_e \mathcal{F} \left(-e^\circ + T \frac{de^\circ}{dT} \right)$

$\frac{de^\circ}{dT}$ est le coefficient de température

$$e = e^\circ(T) - \frac{RT}{\vartheta_e \mathcal{F}} \ln(Q_r)$$

$$\Delta_r \mathcal{A} = \mathcal{A} - \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln(Q_r) \text{ et } \mathcal{A} = \vartheta_e \mathcal{F} e$$

Cas d'une transformation irréversible

- On a ici $\Delta_r \mathcal{G} = W' - T_{ext} \mathcal{S}_c < W' < 0$
 \Rightarrow Le travail utile cédé à l'extérieur est strictement inférieur à la diminution d'enthalpie libre du système
- Les causes d'irréversibilité sont l'effet Joule et les surtensions

Une pile peut rendre l'âme pour deux raisons

- Atteinte de l'équilibre $\Rightarrow q = \vartheta_e \mathcal{F} \xi_{eq}$
- Rupture d'équilibre $\Rightarrow \xi = \xi_{max}$

Électrolyseur

- L'énergie électrique apportée par un générateur est transformée en énergie chimique
- Cette énergie apportée permet de forcer la réaction à évoluer à l'inverse du sens spontané

3 Réactions d'oxydo-réduction

Utilisation

DEF: On associe à une demi-équation écrite dans le sens conventionnel *Réduction*

$$\Delta_{\frac{1}{2}} \mathcal{G}^\circ = \sum_i \vartheta_i \Delta_f \mathcal{G}^\circ_i$$

- $\vartheta > 0 < 0$ si i est du côté réducteur *oxydant*
- $\Delta_{\frac{1}{2}} \mathcal{G}^\circ$ est l'enthalpie standard conventionnelle

$$\Delta_r \mathcal{G}^\circ_{Pile} = \Delta_{\frac{1}{2}} \mathcal{G}^\circ_{Couple \text{ rédox associé}} \text{ d'où}$$

$$\Delta_{\frac{1}{2}} \mathcal{G}^\circ = -\vartheta_e \mathcal{F} E^\circ_{Ox/Red}$$

- Comme $\Delta_r \mathcal{G}^\circ = -\vartheta_e \mathcal{F} e^\circ$
Et $e^\circ = E^\circ_{Ox/Red}$

On peut alors calculer $E^\circ_{Red/Ox}$

- De plus, à 298 K, on a $\Delta_{\frac{1}{2}} \mathcal{G}^\circ = \sum_i \vartheta_i \mu^\circ_i$

Loi de Nernst

$$\vartheta_{ox}O_x + \sum_i \vartheta_i A_i + \vartheta_e e^- = \vartheta_{red}R_{ed} + \sum_i \vartheta'_i A'_i$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{\vartheta_e \mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{ox}^{\vartheta_{ox}} \prod_i a_{Ai}^{\vartheta_i}}{a_{red}^{\vartheta_{red}} \prod_i a_{A'i}^{\vartheta'_i}} \right)$$

$$E = E^\circ + \frac{0.06}{\vartheta_e} \log \left(\frac{a_{ox}^{\vartheta_{ox}} \prod_i a_{Ai}^{\vartheta_i}}{a_{red}^{\vartheta_{red}} \prod_i a_{A'i}^{\vartheta'_i}} \right)$$

- E , le potentiel d'oxydoréduction d'électrode en V
- E° , le potentiel standard du couple en V
- ϑ_e , le nombre d'électrons transférés
- $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A \times |e| = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ la constante de Faraday
- $R = 8.314$, la constante des gaz parfaits
- T en K
- $\Delta \oplus \ln \left(\frac{O_x}{R_{ed}} \right)$

- Δ A 298K

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 \approx 0.06V$$

Théorème

$$\Delta \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln(Q_r) \\ \mathcal{A} = \vartheta_e \mathcal{F} E_{Ox/Red} \\ \mathcal{A}^\circ = \vartheta_e \mathcal{F} E^\circ_{Ox/Red} \end{array} \right. \quad \text{Et comparaison par rapport à ESH où } a_{H^+} = a_{H_2} = 1$$

- Cette formule ne dépend pas du sens d'écriture de la demi-équation

Théorème

Loi de Hess

$$(R)_{(R_{\frac{1}{2}})} = \sum_i \lambda_i (R_i) + \sum_j \mu_j (R_{\frac{1}{2}}) \Rightarrow \Delta_r \mathcal{G}^\circ_{\Delta_{\frac{1}{2}} \mathcal{G}^\circ} = \sum_i \lambda_i \Delta_r \mathcal{G}^\circ_i + \sum_j \mu_j \Delta_{\frac{1}{2}} \mathcal{G}^\circ_i$$

- Toujours équilibrer avec H^+ et non OH^- E° serait le potentiel standard apparent

Utilisation astucieuse de la loi de Hess

- Calcul d'une constante d'équilibre de réaction rédox
On utilise $\Delta_r \mathcal{G}^\circ = -RT \ln(K^\circ)$ en combinant les demi-équations
$$K^\circ = 10^{\frac{\vartheta}{0.06} \Delta E^\circ}$$
- A utiliser aussi pour combiner les demi-équations avec les équations autre que l'oxydo-réduction
 - pH -métrie
 - Précipitation
 - Complexation

Méthode

Comparaison de E et E°

Sur un axe en E°

Gamma à l'endroit $\Rightarrow K^\circ > 1$

$$\ln K^\circ = \frac{\vartheta \mathcal{F}}{RT} \Delta E^\circ > 0$$

Sur un axe en E

Gamma à l'endroit \Rightarrow Évolution spontanée

$$\mathcal{A} = -\Delta_r \mathcal{G} = \vartheta_e \mathcal{F} \Delta E > 0$$

Méthode

$$\text{Une réaction est quantitative si } K^\circ(T) > 10^4 \Leftrightarrow \Delta E^\circ > \frac{0.24}{\vartheta_e}$$



4 Diagrammes $E - pH$

Construction

- Classer toutes les espèces par degré d'oxydation croissant et par pH croissant dans un tableau
- Étudier les frontières à DO constant *Réactions acido-basiques*
- Étudier les frontières entre DO successifs à l'aide de la formule de Nernst et des conventions
- Étudier le diagramme
 - Si un domaine est disjoint, l'espèce est instable \Rightarrow Dismutation *Effacer les domaines dans cette zone de pH*
 - Il faut alors étudier la relation entre les espèces aux DO supérieurs et inférieurs

Les éléments aqueux seront toujours présents à faible concentration dans leur domaine de DO

⇒ Partir de l'équation de E° connu et remplacer la concentration $_{RGW}$ par celle des éléments voulus

Les frontières sont continues \Rightarrow La connaissance d'un point supplémentaire ou de la pente suffit

1 Mélanges binaires

Définition

DEF: Un mélange binaire contient deux constituants chimiques notés A et B

- Le système peut être caractérisé de deux manières :
 - Les fractions molaires $x_A^l, x_A^g, x_B^l, x_B^g$
 - Les fractions massiques $w_A^l, w_A^g, w_B^l, w_B^g$
- On définit aussi
 - La composition molaire globale en constituant B $X_B = \frac{n_B}{n_{tot}}$
 - La composition massique globale en constituant B $W_B = \frac{m_B}{m_{tot}}$

⚠

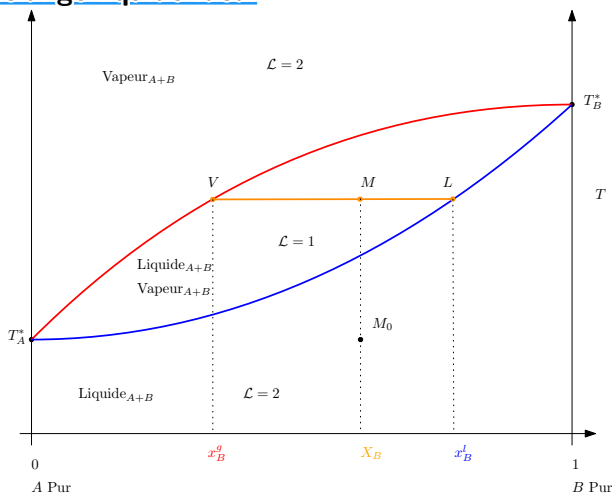
$X_B \neq x_B$ sauf si le système est monophasé

2 Cas des liquides miscibles

Définition

- La variance d'un système binaire biphasé est $\mathcal{V} = 2$
- On peut effectuer la température ou la pression et étudier l'évolution de x_B
- Dans l'étude isobare, on trace sur un même graphe
 - La courbe d'ébullition : $T = f(x_B^l)$
 - La courbe de rosée : $T = f(x_B^g)$

Mélange liquide idéal



- On suppose A plus volatil $\Rightarrow T_A^* < T_B^*$
- Si le système est fermé, $X_B = cste \Rightarrow$ Déplacement sur une verticale
- On appelle **trajet** du liquide_{vapeur} le déplacement de M_0

Propriétés

Théorème

Théorème des moments

$$(X_B - x_B^g)n^g = (x_B^l - X_B)n^l$$

- Ou géométriquement $MGn_g = LMn_l$
- Existe aussi avec les fractions massiques et les masses

$$\Delta \begin{cases} n_B = X_B n_t \\ n_B = n_B^l + n_B^g \end{cases} \quad \text{d'où } X_B(n_l + n_g) = x_B^l n_l + x_B^g n_g$$

- Connaissant $n_t = n_{A_i} + n_{B_i}$ on peut alors calculer n_l et n_g
- Le théorème se généralise pour n'importe quelles deux phases en équilibre

Construction du diagramme

- On porte un système fermé de composition $x_{B0}^l = X_B$ connue à ébullition par transfert constant de chaleur
- Le tracé de $T(t)$ fait apparaître des points anguleux du passage du liquide à la vapeur que l'on repère
 \Rightarrow Ces points feront partie des courbes d'ébullition et de rosées du diagramme binaire

Cas d'un mélange non idéal

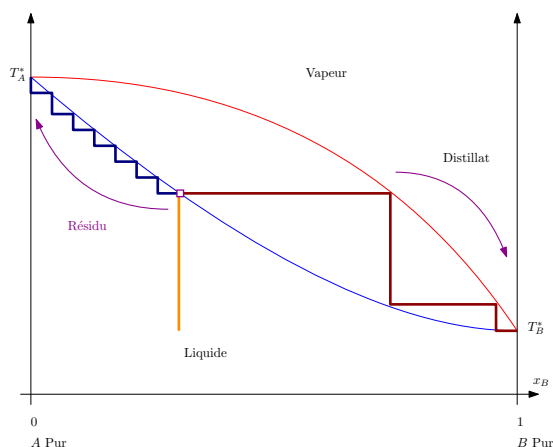
- Faible écart à l'idéalité
 \Rightarrow Le fuseau est élargi
- Écart important à l'idéalité
 - Les deux courbes présentent un extrémum commun : le point **homoazéotrope**
 - Si les interactions dans le liquide sont plus *moins* fortes au sein d'une espèce qu'entre les deux, il est plus facile *difficile* de vaporiser le mélange \Rightarrow Minimum *Maximum*
 On parle d'homoazéotrope positif *négatif*
 - \triangle À T fixé, la vapeur n'est pas toujours plus riche en constituant le plus volatil



Pour montrer l'existence d'un palier il faut montrer que $\mathcal{L} = 0 \Rightarrow T$ et x_i fixés

Application aux distillations

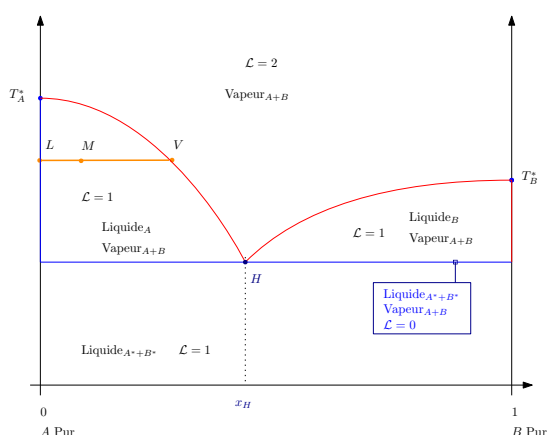
- Distillation simple
 - Ébullition puis condensation de la vapeur formée
 - À partir du point initial, on monte à la verticale à titre constant jusqu'à la courbe d'ébullition sur laquelle on se déplace jusqu'à l'arrêt de la manip
 - On ne peut séparer complètement les deux constituants
 - Intéressant si les deux températures d'ébullition sont très différentes
- Distillation fractionnée
 - On sépare ici totalement les deux constituants
 - On effectue plusieurs distillations simples successives qui forment des plateaux théoriques
 - Dans le cas d'un diagramme avec azéotrope
 - Positif : Le résidu est récupéré pur, le distillat sous forme de mélange azéotrope
 - Négatif : Le distillat est récupéré pur, le résidu sous forme d'un mélange azéotrope
 - Distillation réactive : On déplace l'équilibre en éliminant le produit le plus volatil



3 Cas des liquides non miscibles



Eau et molécule organique apolaire-aprotique



- La courbe est composée de deux portions se coupant en un point anguleux : le point hétéroazéotrope
- La courbe d'ébullition est l'ensemble des points d'apparitions de la première bulle de vapeur

La connaissance des lois de variations de P_A^* et P_B^* permet de déterminer les coordonnées du point hétéroazéotrope



- $P(T) = P_A^*(T) + P_B^*(T)$
- A pression fixée on lit la valeur de T
- On en déduit $P_B^* = P - P_A^*$

Applications

- Montage d'hydrodistillation
 - On chauffe deux liquides non miscibles : l'eau et un composé organique. Avec d'autres composés volatils, la vapeur formée est recueillie
 - Dans un montage **in situ** on ajoute une grande quantité d'eau dans le ballon. Le mélange doit être plus riche en eau que le mélange hétéroazéotrope. \Rightarrow Le distillat est un mélange de B pur - eau et il ne reste plus de B dans le ballon
 - Dans un montage **ex situ**, on fait circuler de la vapeur d'eau dans le ballon contenant B
- Distillation hétéroazéotrope
 - Le but est de déplacer l'équilibre en éliminant l'eau formée par une réaction. On ajoute pour cela un solvant organique non miscible à l'eau et on utilise un **Dean-Stark**

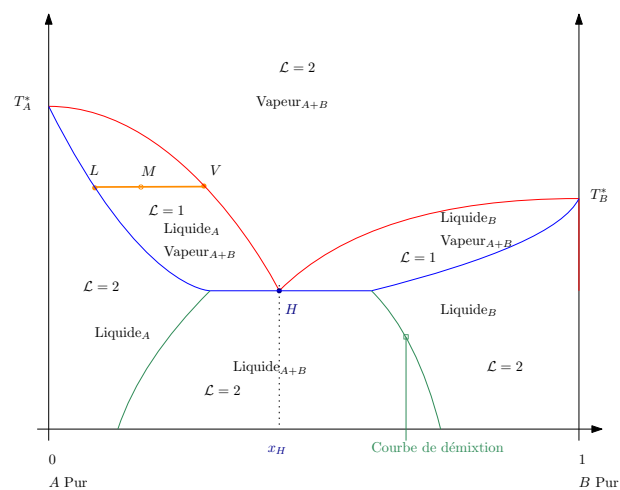
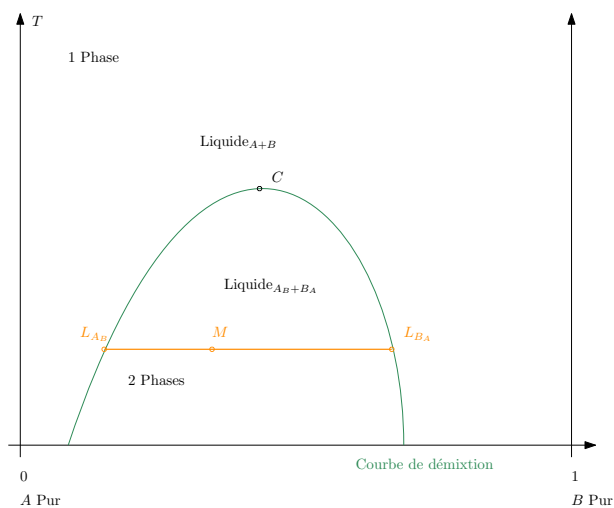
4 Liquides partiellement miscibles

Phénomène de démixtion

- À partir d'un certain pourcentage des composés, il se mélangent partiellement
Chaque phase est saturée de l'autre composé
- En réalisant les expériences à différentes températures on peut tracer les courbes de démixtion

Définition

Propriétés



1 Mécanique quantique

Postulats généraux

- Dualité onde-corpuscule : Toute particule doit être considérée comme une onde tel $p = \frac{h}{\lambda}$
- Principe d'incertitude : Toutes les grandeurs ne sont pas observables en même temps
 $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ et $\Delta p \Delta x \geq \hbar$
 On ne peut connaître avec précision la position et la vitesse d'une particule

Équation de Schrödinger

- On associe une fonction d'onde $\psi(x, y, z, t)$ étudiée en chimie à t fixé à toute onde de matière
- $dP = \psi^* \psi d\tau$ est la densité de probabilité de présence de la particule dans $d\tau$
 On normalise alors la fonction tel $\iiint_{\Omega} \psi^* \psi d\tau = 1$
- On introduit un opérateur appelé l'hamiltonien : \hat{H} dépendant de la nature des interactions

$$\hat{H}\psi = E \cdot \psi$$

- C'est l'équation de Schrödinger
- Les fonctions ψ solutions sont appelées **fonctions propres**
 Les valeurs associées sont les **valeurs propres**

Propriétés de \hat{H}

- L'hamiltonien est un opérateur linéaire
- Deux fonctions distinctes solutions sont orthogonales
 \Rightarrow L'intégrale de recouvrement est nulle : $\iiint_{\Omega} \psi_i^* \psi_j d\tau = 0$

Brakets

- On introduit la notation $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \iiint_{\Omega} \psi_i^* \psi_j d\tau$
- $\psi \rightarrow |\psi\rangle$ et $\psi^* \rightarrow \langle \psi|$
- L'ensemble des kets est un \mathbb{C} -ev sur lequel le braket est un produit scalaire
- On associe à chaque grandeur a un opérateur linéaire dit **observable** \hat{A}
 Le résultat d'une mesure est une valeur propre de \hat{A} : $\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$
 Ces opérateurs vérifient $\langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{A} | \psi_1 \rangle^*$
 Les fonctions propres forment une base orthonormable de l'espace des kets
- La **valeur moyenne** d'une grandeur a est définie comme $\langle a \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \iiint_{\Omega} \psi^* \hat{A} \psi d\tau$

Fonctions d'ondes dégénérées

DEF: Les fonctions d'ondes dégénérées sont les fonctions d'ondes associées à une même valeur de E

- Toute combinaison linéaire de fonctions dégénérées associées à E en est une aussi
- 💡 On pourra remplacer deux fonctions d'ondes dégénérées par deux de leurs combinaisons linéaires
- 🔧 On pourra confondre ψ et $-\psi$ car seul $\psi^*\psi$ a une réalité physique

2 Modèle quantique de l'atome d'hydrogène

- L'atome est constitué d'un noyau formé d'un proton et d'un électron
Ils sont en interaction coulombienne
- Approximation de Born-Hoppenheimer : On considère le noyau comme fixe *plus lourd*

Mise en équations

- On se place en coordonnées sphériques en plaçant l'origine sur le noyau
- On exprime alors le laplacien $\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$
- L'équation de Schrödinger devient $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E \psi$

Énergies

- L'énergie de l'atome d'hydrogène est quantifiée

$$E_n = -\frac{R_y}{n^2}$$

- $R_y = 13.6$ eV est la constante de Rydberg
- n est le nombre quantique principal
- De la résolution de l'équation de Schrödinger

- En se désexcitant, l'atome émet une quantité d'énergie quantifiée

$$\Delta E = R_y \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

- L'atome émet un photon de fréquence $\Delta E = h\nu$
- En s'ionisant $E_\infty - E_1 = 13.6$ eV

Fonctions propres : Orbitales

- On recherche les solutions de l'équation de Schrödinger sous la forme
 - Une partie radiale $R(r)$ Dépend de n et l
 - Une partie angulaire $Y(\theta, \varphi)$ Dépend de l et m_l
- Chaque fonction d'onde solution est donc caractérisée par un triplet (n, l, m_l)
- A n fixé, n valeurs possibles de l
- A l fixé, $2l + 1$ valeurs possibles de $m_l \Rightarrow n^2$ valeurs possibles au total

l	0	1	2	3
Symbole X de l'OA	s	p	d	f

Nombre	n	l	m_l
Signification	Niveau d'énergie	Quantifie $\ \vec{L}\ $	Quantifie \mathcal{L}_z

Forme des orbitales

- $-e\psi^*\psi$ représente la densité de charges
- $R(r)$ donc $\psi(r)$ s'annule en changeant de signe pour certaines valeurs de r
Les **sphères nodales** sont donc les sphères de rayon tel que ψ s'annule

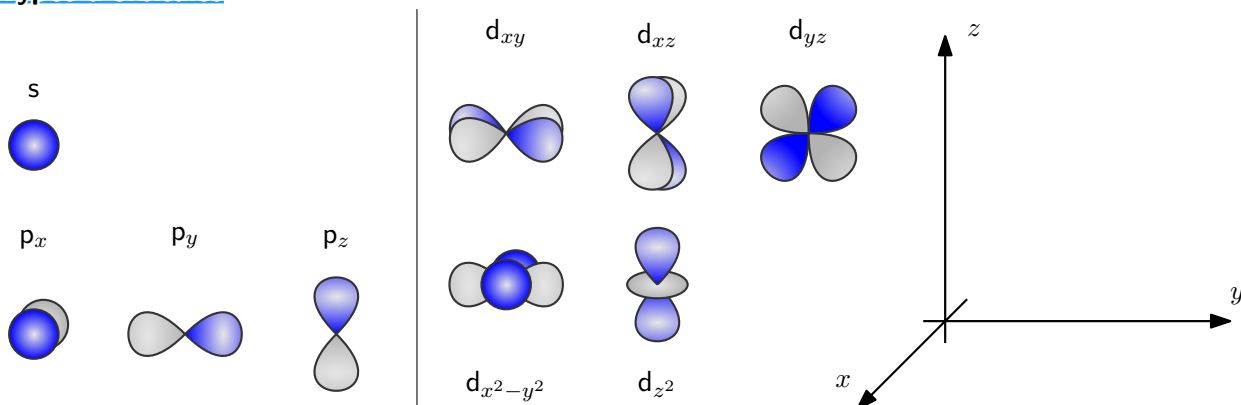
$$D_r(r) = \frac{dP(r)}{dr} = R^2(r)r^2$$

– $D(r)$ est la densité radiale de probabilité

- Le rayon orbital atomique comme la valeur de r pour laquelle $D(r)$ est maximale
⇒ Distance au noyau la plus probable
⚠ A ne pas confondre avec la distance moyenne au noyau
- Le rayon des orbitales augmente avec n et ne dépend que peu de l
- La forme des orbitales dépend de la partie angulaire et de la partie radiale

Propriétés

Types d'orbitales



- Les orbitales s ont une symétrie sphérique
- Les orbitales p ont une symétrie de révolution et un plan de symétrie
- Les orbitales d ont O comme centre de symétrie

Propriétés

Autre type de représentation

- Surfaces d'isodensité $D(M) = cste$
- Densité de points

Définition

Ions hydrogénoïdes

- Un hydrogénoïde est une espèce ne comportant qu'un seul électron
- Dans l'équation de Schrödinger on remplace $e \rightarrow Z \times e \Rightarrow E_n = -\frac{R_y Z^2}{n^2}$
⇒ Attraction Electron-Noyau plus forte
- Les fonctions propres des hydrogénoïdes possèdent la même forme que celles de H
⇒ Expansion spatiale plus faible *Plus contractées*

Définition

Spin de l'électron

- DEF: L'électron possède un moment cinétique intrinsèque \vec{S}
- L'électron se comporte dans un champ magnétique comme un aimant

Définition

- Propriétés
 - Norme quantifiée : $\|\vec{S}\| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$
 - $s = \frac{1}{2}$ est le nombre quantique de spin
 - Sa composante sur z est quantifiée : $S_z = m_s = \pm \frac{1}{2}$
- On appelle spin-orbitale une fonction d'onde décrivant les coordonnées et le spin d'un électron

3 Atomes polyélectroniques

On doit prendre en compte l'attraction du noyau avec chaque électron et les interactions interélectroniques
 \Rightarrow On ne peut plus résoudre l'équation de Schrödinger \Rightarrow Approximation polyélectronique
 DEF: Une fonction d'onde polyélectronique est produit de fonctions monoélectroniques

- Les fonctions d'ondes monoélectroniques sont appelées **orbitales atomiques**
- $\hat{h}\chi_i(e_i) = \varepsilon_i\chi_i(e_i)$ et $E = \sum \varepsilon_i$

Expression des orbitales atomiques

- On décrit toujours une orbitale atomique comme le produit d'une partie radiale et d'une partie angulaire
- La partie angulaire est analogue à celle obtenue pour l'atome d'hydrogène
- L'expression analytique de la partie radiale est analogue à celle des hydrogénoïdes en remplaçant Z par $Z^* = Z - \sigma_i$ ou σ_i est la constante d'écrantage qui dépend de n et l

$$\varepsilon_i(n, l) = -R_y \frac{Z_i^{*2}}{n^2}$$

- $R_y = 13.6$ eV est la constante de Ritz-Rydberg
- ε_i dépend de n et de $l \Rightarrow$ Levée partielle de dégénérescence

- Chaque groupe d'OA dégénérée définit une sous-couche *Caractérisée par n et l*

Classement énergétique des OA

- Pour une même valeur de l , l'énergie augmente avec n
- Pour une même valeur de n , l'énergie augmente avec l
- Cela ne suffit pas pour classer les OA *Cela dépend de l'atome*

4 Atomistique

Principe d'exclusion de Pauli

Dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques

- Deux électrons par OA maximum *De spins opposés*
- $2(2l + 1)$ électrons par sous-couche

Règle de Klechkowsky

Dans les atomes polyélectroniques les atomes se remplissent par valeurs croissantes de $n + l$ *Plus petit n en premier*

- ⚠ Uniquement pour les atomes et non pour les cations
- Exceptions : Cr, Cu

$n \backslash l$	0	1	2	3	4
1	1s	✓	✓		
2	2s	2p	✓	✓	
3	3s	3p	3d	✓	✓
4	4s	4p	4d	4f	✓
5	5s	5p	5d	5f	5g

Règle de Hund

Lorsque plusieurs électrons occupent des orbitales atomiques dégénérées *Sous-couche*, la configuration la plus stable est obtenue lorsque le nombre d'électrons de spins identiques est maximal

Magnétisme

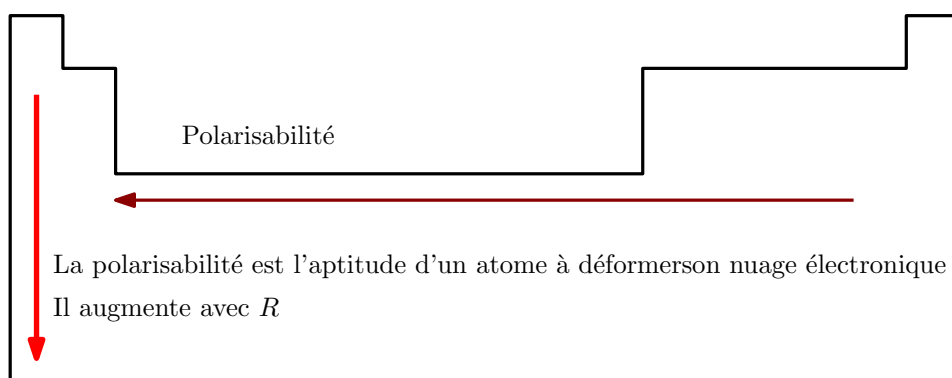
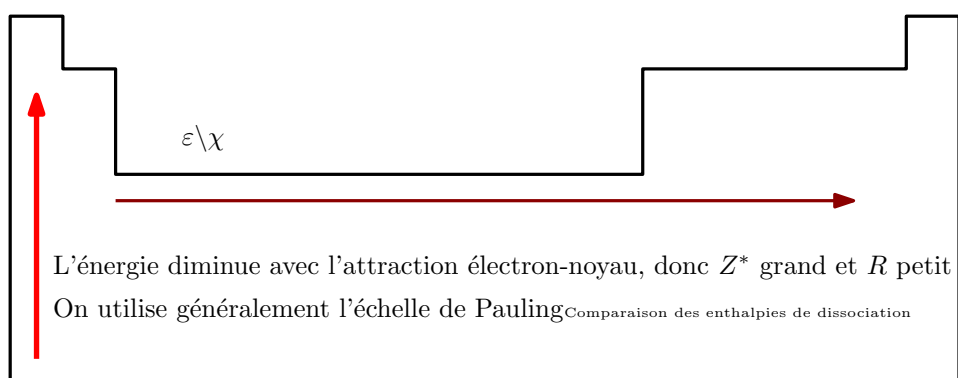
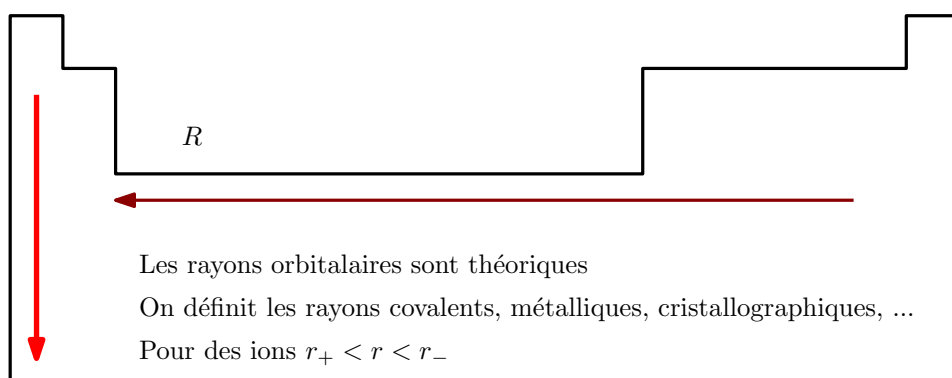
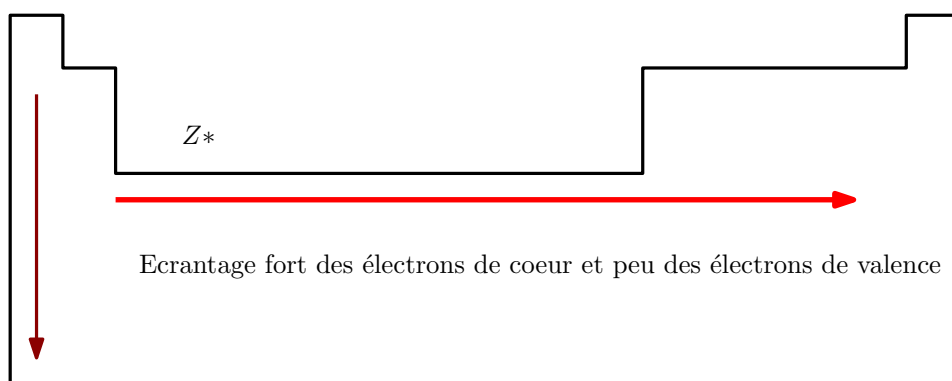
- Un atome pour lequel tous les électrons sont appariés à l'état fondamental possède un spin total nul
⇒ Diamagnétique
- Un atome qui possède des électrons célibataires à l'état fondamental possède un spin total non nul
⇒ Paramagnétique

- Les électrons de valence sont les électrons
 - De la couche de n la plus élevée
 - Des sous-couches incomplètes
- Les électrons de coeur sont les autres *Aussi appelés électrons internes*

Configuration électronique des ions

- On part de celle de l'atome
- Anion : On rajoute des électrons en appliquant les règles
- Cation : On enlève les électrons les moins solidaires du noyau *Valeur décroissante de n*

Propriétés atomiques



1 Mise en place

Approximations

- Approximation de Born-Oppenheimer
 - Les noyaux sont considérés immobiles
 - La fonction d'onde totale est produit de deux fonctions d'onde *L'une relative aux noyaux, l'autre aux électrons*
- Approximation orbitalaire
 - On cherche une solution approchée sous la forme de produit de fonctions monoélectroniques, appelées **orbitales atomiques**

Remarque

Modèle utilisé : Théorie LCAO

- On exprime chaque orbitale moléculaire comme combinaison linéaire des orbitales atomiques des différents atomes

$$\varphi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j$$

- c_{ij} est le coefficient de l'orbitale atomique j dans l'orbitale moléculaire i
C'est l'inconnue

- On ne considère que les électrons de valence pour décrire les liaisons chimiques
- Pour chaque atome on retient les OA occupées et éventuellement les OA vides de même n
- L'objectif est de résoudre l'équation de Schrödinger monoélectronique associée

Propriétés

2 Interactions de deux orbitales atomiques

La densité électronique est donnée par $\varphi^2 = c_1^2 \chi_1^2 + c_2^2 \chi_2^2 + 2c_1 c_2 \chi_1 \chi_2$

- Le premier terme prend des valeurs élevées au voisinage de A
- Le deuxième terme prend des valeurs élevées au voisinage de B
- Le dernier terme prend des valeurs élevées autour du segment internucléaire

Il faut normer la fonction d'onde : $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1 \Leftrightarrow 1 = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle$

On définit l'intégrale de recouvrement $S = \iiint_{\Omega} \chi_1^* \chi_2 d\tau = \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle$ d'où

$$c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S = 1$$

- c_1^2 est la probabilité de trouver l'électron au voisinage de A
- c_2^2 est la probabilité de trouver l'électron au voisinage de B
- $2c_1 c_2 S$ est la probabilité de trouver l'électron au voisinage du segment internucléaire

- On part de l'équation de Schrödinger : $\hat{h}|\varphi\rangle = \varepsilon|\varphi\rangle$
- On la projette sur χ_1 et χ_2 : $\hat{h}\langle\chi_i|\varphi\rangle = \varepsilon\langle\chi_i|\varphi\rangle$

$$\alpha_i = \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle$$

- α_i est l'intégrale coulombienne relative à χ_i
- Elle représente l'énergie de l'orbitale χ_i seule

$$\beta = \langle \chi_1 | \hat{h} | \chi_2 \rangle$$

- β est l'intégrale d'échange ou de résonance
- Elle représente l'énergie d'interaction entre les deux OA
- C'est une fonction croissante de S

Démonstration

D'où en appliquant les opérations sur les brackets
$$\begin{cases} c_1(\alpha_1 - \varepsilon) + c_2(\beta - \varepsilon S) = 0 \\ c_1(\beta - \varepsilon S) + c_2(\alpha_2 - \varepsilon) = 0 \end{cases}$$

- Le calcul du déterminant de Cramer *Appelé déterminant séculaire* donne une solution non triviale
- On obtient une équation du second degré en ε qui donne toujours deux solutions 2^{OM}
- La probabilité de trouver l'électron est identique au voisinage de A et au voisinage de $B \Rightarrow c_1^2 = c_2^2$
- On peut construire $\varphi_{\pm} = c_{\pm}(\chi_1 \mp \chi_2)$ et il ne reste qu'à déterminer les coefficients de normalisation
- On trouve $c_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}}$ d'où $\varphi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}}(\chi_1 \mp \chi_2)$

Autre méthode de résolution : Calcul des énergies à partir de l'équation de Schrödinger

- Par interaction de n orbitales atomiques on obtient n orbitales moléculaires
- Les solutions de l'équation de Schrödinger sont toujours orthogonales

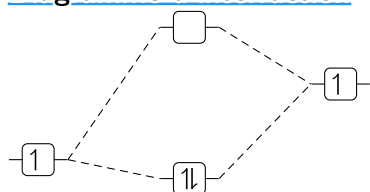
Forme des solutions

- φ_+ , les amplitudes des OA s'ajoutent *Interférences constructives* \Rightarrow Les OA sont en phase
 \Rightarrow **Orbitale moléculaire liante**
- φ_- , les amplitudes des OA se soustraient *Interférences destructives* \Rightarrow Les OA sont en opposition de phase
 \Rightarrow **Orbitale moléculaire antiliante**

Stabilisation

- L'OM liante est stabilisée par rapport au niveau initial des deux OA
- L'OM antiliante est déstabilisée par rapport au niveau initial des deux OA
- La déstabilisation de l'OM antiliante est toujours plus importante que la stabilisation de l'OM liante
 $\Delta E_- = E_- - \varepsilon_{\chi_1} > \Delta E_+ = \varepsilon_{\chi_1} - E_+$
- La force d'interaction est mesurée par la stabilisation ΔE_+ de l'OM liante
- Plus S est grande plus les écarts d'énergie sont importants

Diagramme d'interaction



- Les OA sont classées par énergie croissante
- Chaque OM est reliée aux OA dont elle est combinaison

OA Différentes

- L'OM liante a pour coefficient le plus gros celui de l'OA la plus basse en énergie
- L'OM antiliante a pour coefficient le plus gros celui de l'OA la plus haute en énergie
- L'OM liante *antiliante* est plus *moins* stable que chacun des deux niveaux initiaux
- On a toujours $\Delta E_- > \Delta E_+$ et ces deux termes $\propto \frac{S^2}{\Delta \varepsilon}$
- Plus la différence d'énergie entre les 2 OA augmente plus la stabilisation *déstabilisation* de l'OM liante *antiliante* diminue et la dysymétrie des coefficients augmente
 \Rightarrow On néglige les interactions entre des OA d'énergies très différentes $\approx 12 - 13 \text{ eV}$
- Deux OA de recouvrement nul n'interagissent pas

Règles de remplissage

- Les OM se remplissent par ordre croissant d'énergie
- Chaque OM peut recevoir au plus 2 e⁻ de spin opposé
- Pour plusieurs OM dégénérées, la règle de Hund s'applique

Interaction à faible nombre d'électrons

Nombre d'e ⁻	Explication	Stabilité
2	e ⁻ sur orbitale liante	Stabilisante
4	e ⁻ répartis sur OM liante et antiliante et $\Delta E_- > \Delta E_+$	Déstabilisante
1	Énergie totale affaiblie	Peu être stabilisante
3	On ne peut pas prévoir	∅

Dans des cas simples on peut faire le lien avec les schémas de Lewis

Ex : Le doublet liant est la double occupation d'une OM liante L'OM antiliante étant vacante

$$i = \frac{n' - n^*}{2}$$

- i est l'indice de liaison
- n' est le nombre d'e⁻ liants
- n^* est le nombre d'e⁻ antiliants

Énergie totale

- Le recouvrement $Distance R$ n'est pas le seul facteur intervenant dans l'énergie totale
- Il faut prendre en compte la répulsion électrostatique
- La somme de ces deux facteurs donne la distance internucléaire

Différents recouvrements

- Recouvrements **axiaux** : Type σ
- Recouvrements **latéraux** : Type π
- Les OM possèdent un plan de symétrie

Éléments de symétrie

- Réflexion par rapport à un plan (σ)
- Inversion par rapport à un point (i)
- Rotation d'un angle $\frac{2\pi}{N}$ autour d'un axe α : $C_n(\alpha)$ L'axe est C_n
- Rotation d'un angle $\frac{2\pi}{N}$ autour d'un axe α suivi d'une réflexion par rapport à un plan orthogonal : S_n

Symétries

DEF: L'orbitale est dite **symétrique** *antisymétrique* si elle est transformée en elle-même *son opposé* par réflexion par rapport à un plan de symétrie

- Si par rapport à un même élément de symétrie
 - Une OA_{χ_i} est symétrique
 - Une OA_{χ_j} est antisymétrique
- le recouvrement $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = 0 \Rightarrow$ Les OA ne peuvent pas interagir

Principe de symétrie

Seules les OA possédant les mêmes propriétés de symétrie par rapport à l'ensemble des éléments de symétrie peuvent interagir

Trouver un élément de symétrie différent pour deux OA \Rightarrow Pas d'interaction



On note g_{gerade} si l'OM est symétrique par rapport au centre d'inversion et $u_{ungerade}$ sinon

Édifices plans

On distingue deux groupes d'OA qui ne peuvent interagir entre elles

- Symétriques par rapport au plan \Rightarrow Squelette σ
- Antisymétriques par rapport au plan \Rightarrow Système π

Étude de systèmes

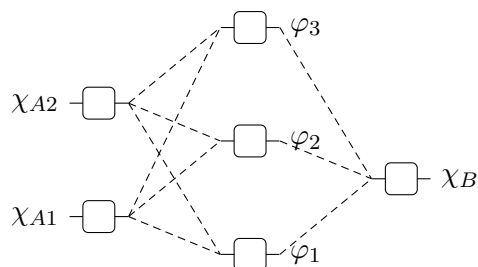
⚠ Bien définir les axes

- Théorie OM-LCAO \Rightarrow On ne prend en compte que les OA de valence de chaque atome
- Propriétés de symétrie pour déterminer les interactions

Liaisons multiples

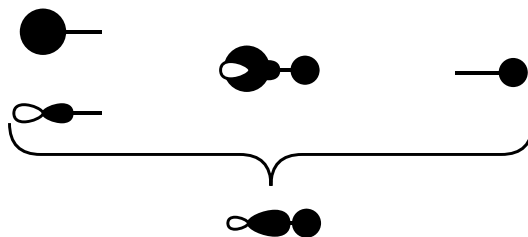
- Une liaison double est toujours constituée d'une liaison π et d'une liaison σ
- Une liaison triple est toujours constituée de deux liaisons π et d'une liaison σ

Par interaction de trois orbitales atomiques, on forme trois orbitales moléculaires



- Dans φ_1 : $\chi_{A1} \leftrightarrow \chi_B$ et $\chi_{A2} \leftrightarrow \chi_B$ liantes
- Dans φ_3 : $\chi_{A1} \leftrightarrow \chi_B$ et $\chi_{A2} \leftrightarrow \chi_B$ antiliantes
- Dans φ_2 : $\chi_{A1} \leftrightarrow \chi_B$ antiliante et $\chi_{A2} \leftrightarrow \chi_B$ liante

- φ_1 est plus basse que χ_{A1} et χ_B car toutes les interactions sont liantes
- φ_2 est plus haute que χ_{A2} et χ_B car toutes les interactions sont antiliantes
- La position de φ_2 dépend de l'électronégativité des deux centres
- La forme des orbitales dépend du recouvrement des deux atomes



Interactions de N OA

- On recherche les orbitales moléculaires comme CL des N OA
- Le système d'équations séculaires est un système de N équations à N inconnues
Une solution non triviale est obtenue si $\det = 0$
- Le terme générique du déterminant est $H_{ij} - \epsilon S_{ij}$ avec $H_{ij} = \langle \chi_i | H | \chi_j \rangle$ et $S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle$
 - Pour $i \neq j$, H_{ij} est l'intégrale d'échange et S_{ij} l'intégrale de recouvrement
 - Pour $i = j$, H_{ii} est l'intégrale coulombienne de i et $S_{ii} = 1_{\text{Normé}}$
- Par interaction de N OA il ya N solutions $\Rightarrow N$ OM

Les interactions à prendre en compte sont celle entre orbitales d'énergies proches et de recouvrement non nul
Même propriétés de symétrie par rapport à l'édifice

Démon

Etude de système

- **Référencer les orbitales** de chacun des deux centres à prendre en compte
- Trouver des **éléments de symétrie** et étudier si chaque orbitale est A, S ou NS \Rightarrow **Tableau**
- Les orbitales de **mêmes propriétés de symétrie** interagissent ensemble et forment un système
- Pour chaque système on élimine les interactions de **trop grands écarts** énergétiques $12-13$ eV
- Les orbitales n'interagissant pas sont conservées telles quelles
- On fait **interagir les orbitales restantes** par couple ou triplet *Cf Chapitres spécifiques*

Méthode

Edifice A–A

- On a un système σ et un système π
- Système π : Recouvrement latéral d'OA d'axes parallèles $\Rightarrow 2$ OM $\pi_{\text{liante et antiliante}}$
- Système σ :
 - Grand écart énergétique $O, F, Ne \Rightarrow$ Diagramme non corrélié 2 interactions à 2 OA identiques
Recouvrement latéral > Recouvrement axial $\Rightarrow E_{\sigma} > E_{\pi}$
 - Petit écart énergétique $Li, Be, B, C, N \Rightarrow$ Diagramme corrélié *Interactions des 4 OA*
Recouvrement latéral < Recouvrement axial $\Rightarrow E_{\sigma} < E_{\pi}$
- Plus l'indice de la liaison est important plus la liaison est forte *Longueur petite*

Propriétés

Diagramme non corrélié

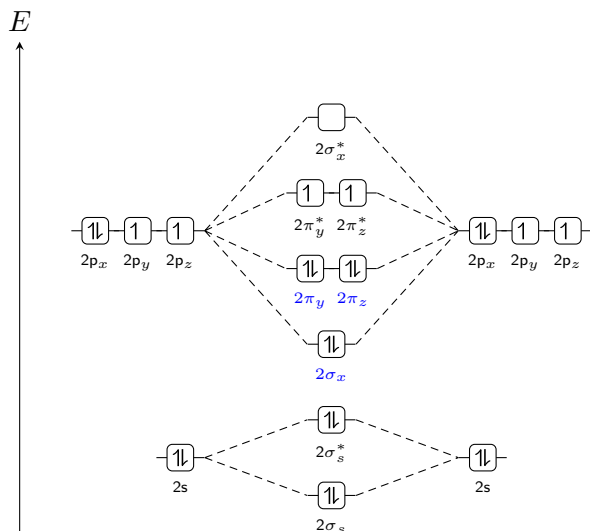
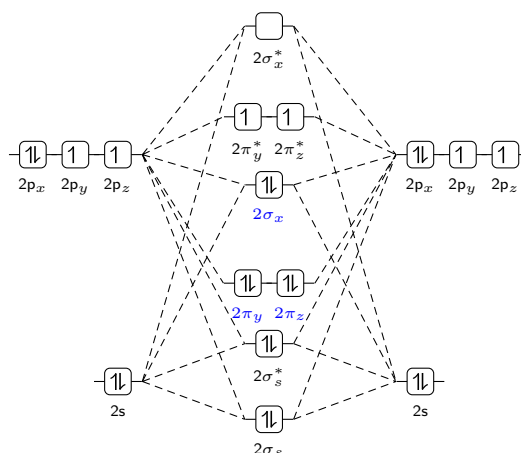


Diagramme corrélié

**Etats singulets et triplets**

Dans un édifice de spin total $S = \sum m_{si}$ il ya $2S + 1$ état possibles

- $S = 0$: Etat singulet : Souvent diamagnétique *Sauf O_2 , radicaux,...*
- $S = 1$: Etat triplet

Edifices A–B

- Chaque atome met en jeu ses OA de valence s, p_x, p_y, p_z
- Le système π forme des OM π_{π^*} localisées sur l'atome le moins *plus* électronégatif
- Système σ
 - Electronégativité *Energies des OA de valence* proches \Rightarrow **Corrélié**
 - Electronégativité *Energies des OA de valence* éloignés \Rightarrow **Non corrélié** *On néglige*

Orbitales frontalières

- HO : Orbitale complètement occupée de plus haute énergie *Cède e^-*
 - BV : Orbitale vacante de plus basse énergie *Capte e^-*
- Elles sont responsables de la réactivité des molécules*

Méthode des fragments

Méthode

- On **découpe** un édifice complexe en deux fragments plus simples *OM ou OA connu*
- Les OM de l'édifice étudié sont obtenues en faisant interagir les orbitales de fragment d'**énergies voisines** et de **symétries compatibles**
- On peut alors déterminer la forme et les énergies relatives des OM

Cas d'application

Exemple

- H_3 linéaire ou triangulaire
- H_4 tétraédrique, linéaire ou carré
- H_6 octaédrique
- AH_2 linéaire ou coudée
- AH_3 plan ou pyramidal
- AH_4 plan carré *complexes* ou tétraédrique
- AH_6 octaédrique *complexes*
- Éthylène, Acétylène, Formaldéhyde
- ...

Notations des OM

Définition

Lettres

- a : OM non dégénérée symétrique C_n principal
- b : OM non dégénérée antisymétrique C_n principal
- e : OM dans un groupe de 2 dégénérées
- f : OM dans un groupe de 3 dégénérées

Indices

- 1 : Symétrique C_2 orthogonal à l'axe principal
- 2 : Antisymétrique C_2 orthogonal à l'axe principal
- ' : Symétrique $Plan$ horizontal
- " : Antisymétrique $Plan$ horizontal
- g : Symétrique $Centre$ principal
- u : Antisymétrique $Centre$ principal

Diagramme de Walsh *Corrélation*

Méthode

On étudie l'évolution énergétique de la déformation

- On étiquette les OM en fonction de leurs propriétés de symétrie communes
- On relie par un trait les OM de même symétrie dans les deux géométries
- La géométrie de la molécule est celle d'énergie minimale

⇒ **Règle de la HO** :

Une molécule adopte la géométrie pour laquelle l'énergie de la HO est la plus basse *A défaut HO-1*

Exception : HO radicalaire ⇒ Un seul électron

1 Systèmes conjugués

Définition

DEF: Un **système conjugué** est un édifice **localement plan** comprenant plus de deux atomes dont les OA de valences perpendiculaires au plan peuvent se recouvrir latéralement
 La planéité locale entraîne un recouvrement maximal de ces orbitales \Rightarrow Stabilité
 – Les électrons concernés occuperont des OM π délocalisées sur ces N atomes
 On les appelle **électrons π** délocalisés

⚠

La géométrie peut être en désaccord avec celle prévue par la théorie VSEPR

Propriétés

Motifs typiques

Liaison multiple	Unique liaison simple	Liaison multiple	$\pi\sigma\pi$
Liaison multiple	Unique liaison simple	Doublet non liant	$\pi\sigma n$
Liaison multiple	Unique liaison simple	Lacune électronique	$\pi\sigma v$
Doublet non liant	Unique liaison simple	Lacune électronique	$n\sigma v$

Méthode

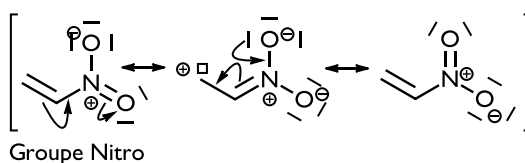
Étude de structures électroniques conjuguées

- On définit le plan de symétrie comme le plan des atomes délocalisés
- On sépare les OM en deux groupes
 - Squelette σ : Interaction d'OA symétriques par rapport au plan
 - Système π : Interaction d'OA antisymétriques par rapport au plan

2 Théorie de la résonance

Définition

- Pour décrire correctement l'édifice, il faut écrire plusieurs schémas de Lewis appelés **formules de résonance** ou formules mésomères
- ⚠ On ne prend en compte que les formules les plus représentatives
 \Rightarrow L'édifice est un **hybride** de résonance de ces formules mésomères *Moyenne*



Écrire les formules de résonance

- On déplace les électrons π ou n sans modifier la position ou numérotation des noyaux
- On déplace les électrons l'un après l'autre en représentant le déplacement par une flèche
- ⚠ Ne pas dépasser l'octet pour la deuxième période

Formules les plus représentatives

1. Règle de l'octet respectée
 2. Nombre de charges formelles *Préférer l'hypervalence aux charges pour la 3^e période*
 3. Éloignement des charges
 4. Charges en accord avec l'électronégativité \ominus sur χ
- Deux formules de résonance sans charges \Rightarrow Les autres négligeables

Ne pas confondre charge \oplus et lacune

Pour les espèces radicalaires, on déplace les électrons un par un

- La stabilité des systèmes conjugués se mesure par l'énergie de délocalisation
Elle correspond à la différence d'énergie entre la formule la plus représentative et l'édifice réel
- La stabilité est d'autant plus grande que le nombre d' e^- délocalisés est élevé

Décompter les $e^- \pi$ délocalisés dans un édifice

- On complète les doublets et les lacunes non représentées
- Les doubles liaisons apportent 2 e^-
- ⚠ Un doublet sur un atome engagé dans une liaison multiple n'est pas délocalisé *Pas plus de 2 e^-*
- Doublet conjugué avec une liaison multiple ou une lacune \Rightarrow Délocalisé

Composés aromatiques

DEF: Grande stabilité, additions difficiles, substitution facile, fort déblindage des H^+ en RMN $_{7-9ppm}$

DEF: Est plan, totalement conjugué et possède $2(2i + 1) e^- \pi$ délocalisés sur le (s) cycles

- Les composés aromatiques possèdent une énergie de délocalisation très importante
Ceci explique leur réactivité particulière vis à vis de l'addition *Difficile* et de la substitution

3 Spectroscopie

Énergie d'une molécule

- Énergie électronique *Énergie des e^- des OM* : UV-visible
- Énergie de vibration *Mouvement autour de la position d'équilibre* : Infrarouge
- Énergie de rotation *Rotation autour du centre d'inertie* : Micro-onde

Spectroscopie

- L'absorption d'une onde UV-Visible de fréquence ν correspond à une transition d'un niveau fondamental vers un état excité_{1 ou 2} si l'énergie est suffisante
- Chaque transition se traduit par une large bande car il peut y avoir des changements de niveau vibrationnels et rotationnels
- Les Spectros UV explorent le domaine >180 nm
Or les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$ sont dans l'UV lointain
 \Rightarrow On ne repère que les molécules possédant des $e^- \pi$
- **Effet Bathochrome** : La conjugaison diminue l'écart énergétique HO-BV $\Rightarrow \lambda_{max} \nearrow$
 \Rightarrow Une molécule ayant beaucoup d' e^- délocalisés_{>14} devient visible à l'oeil

1 Effets inductifs

Définition

- Δ Ne concerne que les $e^- \sigma$
- La différence d'électronégativité entre les atomes entraîne une **polarisation** des liaisons covalentes
 \Rightarrow Apparition de **charges partielles** $+\delta e$ et $-\delta e$
- Chaque groupe Z est comparé à l'atome d'hydrogène
 - $\chi_Z > \chi_H \Rightarrow Z$ exerce un effet **inductif attracteur** $_{+I}$
 - $\chi_Z < \chi_H \Rightarrow Z$ exerce un effet **inductif donneur** $_{-I}$
- Cet effet s'atténue avec la distance et ne ressent plus au-delà de 3 liaisons

2 Effet mésomère

Définition

- Δ Concerne les $e^- \pi$
- Pour un groupe d'atome Z impliqué dans la délocalisation des e^- avec le reste de la molécule
 - Si Z est capable de donner un doublet, il exerce un effet **mésomère donneur** $_{+M}$
À chaque fois que le premier 1^{er} atome de Z possède un doublet conjugué à l'édifice
 - Si Z est capable de capter un doublet, il exerce un effet **mésomère attracteur** $_{-M}$
À chaque fois que le 1^{er} atome de Z est lié par une liaison multiple au 2^e moins électronégatif


3 Hyperconjugaison

Démonstration

Cas du carbocation éthyle

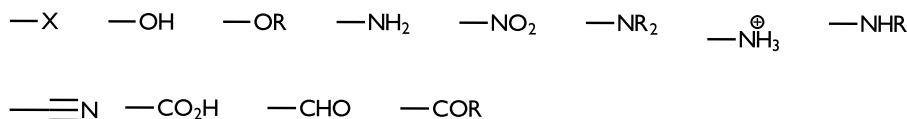
- Etude par fragmentation : On dénombre 2 interactions stabilisantes $2 e^-$
 - L'OM liante \Rightarrow Formation de la liaison σ
 - Interaction de type π recouvrement latéral entre lobes d'axe parallèle : \Rightarrow Effet d'hyperconjugaison
- CH_3 se comporte comme un groupe donneur de $2 e^-$ Partagés entre les deux fragments
- On explique le classement des stabilités des carbocations en remplaçant les H restants par des CH_3

Définition

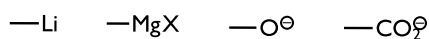
- Les groupes alkyles exercent sur un système conjugué & carbocation ou carbanion un **faible effet donneur**
- Tout se passe comme si le groupe alkyle apportait $2 e^-$ au système π
-  Pour ne pas se mouiller, ne pas prononcer le mot hyperconjugaison
- **Généralisation** \Rightarrow Le remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupe donneur *Attracteur* au pied d'un système π augmente *Diminue* l'énergie de sa HO et de sa BV

4 Conséquence des effets électroniques

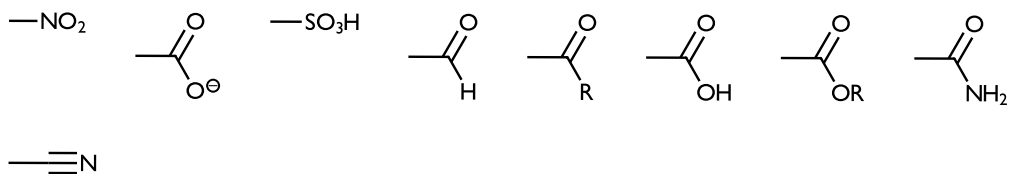
Effets -I



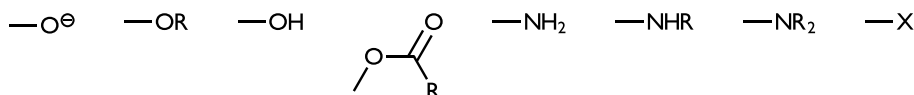
Effets +I



Effets -M



Effets +M

Composés ioniques

- Plus la **charge est répartie** *Concentrée* plus le composé est **stabilisé** *Déstabilisée*
- Un groupe à effet inductif attracteur *Donneur* stabilise *déstabilise* les anions et déstabilise *stabilise* les cations

Molécules

- Une molécule est d'autant plus stable qu'elle a un **grand nombre d'e⁻ délocalisés** *Formules de résonance*
- Si les effets inductifs et mésomères sont antagonistes, l'**effet mésomère** l'emporte en général
Exception : Atomes halogénés -I > +M ⇒ Halogènes attracteurs

Autres effets

- Gène stérique *Déstabilisant*
- Solvatation *Stabilisant - Ions mieux solvatés dans des solvants polaires*

Comparaison de pK_a

- Acides moléculaires : Plus la base conjuguée est stable plus l'acide est fort
- Bases moléculaires : Plus l'acide conjugué est stable plus la base est forte

Δ Les effets électroniques sont plus importants pour les ions que pour les molécules
 $\Rightarrow \Delta_r G^\circ_1 > \Delta_r G^\circ_2$ ie 2 plus stable que 1 \Rightarrow On montre $\Delta_r G^\circ \propto pK_a \Rightarrow pK_{a1} > pK_{a2}$

Substrat + Réactif \longrightarrow Produits

1 Aspects thermodynamiques

Propriétés

- Si $\Delta_r G^\circ < 0$ alors K° est en faveur des produits
- $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ + T \Delta_r S^\circ$
 - $\Delta_r H^\circ$ prend en compte les énergies des liaisons formées et rompues, la conjugaison, la tension de cycle, les effets de solvation, les liaisons hydrogène
 - $\Delta_r S^\circ$ prend en compte les modifications de désordre

Dans les raisonnements qualitatifs $\Delta_r S^\circ \ll \Delta_r H^\circ \Rightarrow \Delta_r G^\circ \approx \Delta_r H^\circ$ *Très grossier*

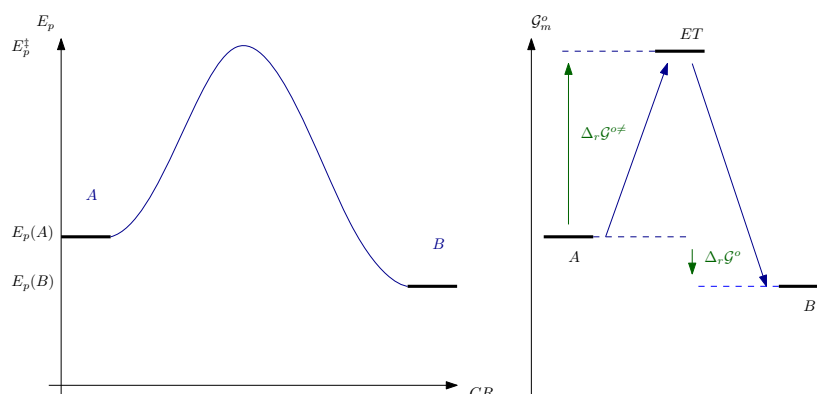


- Une réaction très endothermique est thermodynamiquement défavorisée $K^\circ \ll 1$
- Une réaction très exothermique est thermodynamiquement favorisée $K^\circ \gg 1$

2 Aspects cinétiques

2.1 Généralités

- La plupart des réactions requièrent plusieurs actes élémentaires qui constituent le mécanisme réactionnel
- **Principe de moindre changement de structure** : Au cours de chaque acte élémentaire il y a un nombre limité de formations ou ruptures
- L'accomplissement de chaque acte élémentaire microscopique nécessite le franchissement d'une barrière énergétique appelée **énergie potentielle d'activation**
Plus elle est élevée plus l'étape est difficile k plus faible



Définition

- Une étape beaucoup plus difficile est dite **déterminante** et impose sa vitesse à la réaction

Théorème

Principe de microréversibilité

Pour réobtenir les réactants à partir des produits, le système empruntera strictement le même chemin réactionnel en sens contraire

Postulat de Hammond

Au cours d'un acte élémentaire, si deux états successifs ont une énergie proche alors leur structure est également proche

Théorie d'Eyring

- Enthalpie standard d'activation $\Delta_r G^{\circ\ddagger}$

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta_r G^{\circ\ddagger}}{RT}\right)$$

- **Formule d'Eyring**

$$\Delta_r H^{\circ\ddagger} \approx E_a \Rightarrow k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \text{ Arrhénius}$$

Contrôle thermodynamique et cinétique

DEF: $\prod [A_i]^{\alpha_i} = \prod k_{A_i}^{\alpha_i} \Rightarrow$ Contrôle cinétique

DEF: $\prod [A_i]^{\alpha_i} = \prod K_{A_i}^{\alpha_i} \Rightarrow$ Contrôle thermodynamique

- Pour obtenir le produit cinétique *Formation facile-rapide* : Durée faible + Température basse
- Pour obtenir le produit thermodynamique *Stable* : Durée longue + Température élevée

⚠ Si la réaction n'est pas renversable \Rightarrow Contrôle cinétique *Pas d'équilibre*

Prévision de la sélectivité

- **Contrôle thermodynamique**

1. Trouver le produit le plus stable *Conjugaisons - Liaisons H intermoléculaires \neq Gêne stérique, - Tension de cycle*

- **Contrôle cinétique**

1. Déterminer l'étape clé *Profils énergétiques se séparent - \neq ECD*

2. Déterminer le chemin réactionnel le plus favorable *E_{pa} la plus faible*

Facteurs d'influence de E_{pa}

- Interactions stériques *Encombrement dû aux substitutions - Interaction des nuages électroniques trop répulsifs*
- Interactions électrostatiques *Charges opposées*
- Interactions orbitales *Recouvrement des OM du substrat et du réactif*
- Contrôle de charge : Réactifs durs *Fortement chargés - Peu de recouvrement des OM*
- Contrôle frontalier : Réactifs mous *Faiblement chargés - Fort recouvrement*



Si les deux profils ne se croisent pas, on peut déterminer la constante d'équilibre la plus grande *E_{pa} faible* en considérant les pentes initiales

Raisonnements en contrôle cinétique de charge

- **Réactif nucléophile** *Électrophile* : Attaque la charge partielle \oplus_{\ominus} la plus grande

2.2 Raisonnements en contrôle cinétique orbitalaire

- Lors de l'approche l'ensemble des OM des réactifs A et B vont interagir, on distingue
 - Les interactions entre deux OM occupées \Rightarrow Déstabilisante_{4 e⁻}
 - Les interactions entre une OM occupée et une OM vacante \Rightarrow Stabilisante_{2 e⁻}

Théorème de Fukui



- La déstabilisation due aux interactions à 4 électrons est comparable \Rightarrow On compare les différentes stabilisations_{2e⁻}
- Or Stabilisation $\propto \frac{S^2}{\Delta E}$: elle augmente donc si
 1. ΔE est petit \Rightarrow Les OM sont d'énergies proches
 2. L'intégrale de recouvrement S est grande

\rightarrow On peut se limiter à considérer les interactions $HO \leftrightarrow BV$ *Interactions des orbitales frontalières*

Condition : $HO-1$ et $BV+1$ sont suffisamment éloignées en énergie des OF

\rightarrow Pour évaluer la stabilisation on se limite à l'interaction $HO \leftrightarrow BV$ des OF les plus proches en énergie
Cette interaction est appelée **interaction principale**



On admet que toutes les BV sont d'énergie supérieures à toutes les HO



Toujours placer les e⁻ dans les HO

Électrophile et nucléophile

- Dans l'interaction principale un **nucléophile** met en jeu sa **HO** et un **électrophile** sa **BV**
- \Rightarrow Un électrophile_{nucléophile} est d'autant plus fort qu'il capte_{cède} facilement un doublet donc que sa **BV_{HO}** est **basse_{haute}** en énergie

Nucléophile	Charge négative importante localisée - Doublet peu encombré - Polarisable
Electrophile	Charge positive élevée et localisée



Electrophilie & Nucléophilie = Notion cinétique *Acide & Base de Lewis notion thermodynamique*

Orbitales frontalières et sélectivité

1. Plus la différence d'énergie entre les OF est faible plus la réaction est facile_{k_t grand}
 \rightarrow Éléments de chimiosélectivité *Compétition des groupes fonctionnels des réactifs*
2. Plus le recouvrement entre les OF est grand plus la réaction est facile
 \rightarrow Éléments de régio- et stéréosélectivité

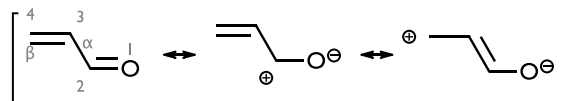
⚠ Si le recouvrement entre les OF est nul la réaction est interdite

Justifier des éléments de régiosélectivité

- Rechercher le couple d'OF de l'interaction principale
- Le réactif attaque le site de plus gros coefficient *Valeur absolue* soit de lobe le plus gros

2.3 Exemples

α -énones



- Liaison C=C conjuguée avec une liaison C=O \Rightarrow Géométrie plane
- 2 sites électrophiles \Rightarrow 2 additions nucléophiles possibles $1,2$ et $1,4$
- BV la plus importante sur C_4 Site mou \rightarrow Contrôle frontalier Et thermodynamique $Admis \Rightarrow A_{1,4}$
- Charge \oplus la plus importante sur C_2 Site dur \rightarrow Contrôle de charge $\Rightarrow A_{1,2}$

Organométalliques

- Liaison carbone métal très polarisée
- $RLi > RMgX > R_2CuLi$

Amines

- Nucléophilie : $RNH_2 > R_1R_2NH_2 > R_1R_2R_3N$ Gène stérique
- Le battement quantique rend l'azote encore moins accessibles

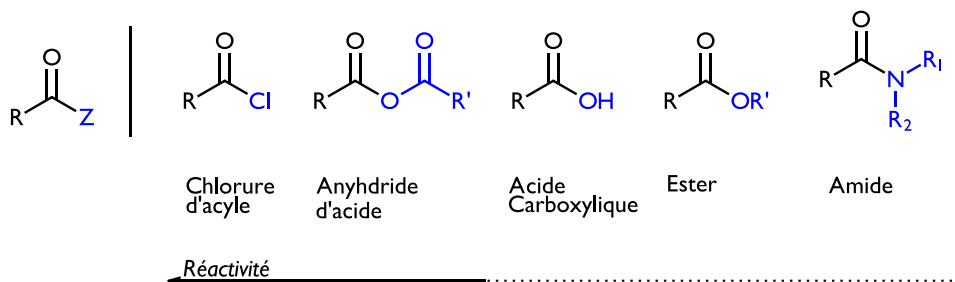
3 Classification HSAB de Pearson

	Dur	Mou
Acide de Lewis <i>Electrophile</i>	<ul style="list-style-type: none"> – Accepteur petit, peu polarisable, fort \oplus – BV contractée d'énergie élevée – $H^+, Li^+, Na^+, AlCl_3$ 	<ul style="list-style-type: none"> – Accepteur grand, polarisable, faible \oplus – BV diffuse de basse énergie – I_2, I^+, Br_2, Br^+
Base de Lewis <i>Nucléophile</i>	<ul style="list-style-type: none"> – Donneur petit, peu polarisable, grand χ – HO contractée de basse énergie – $F^-, HO^-, H_2O, RO^-, ROH$ 	<ul style="list-style-type: none"> – Donneur grand, polarisable, faible χ – HO diffuse d'énergie élevée – $H^-, R^-, I^-, Ph_3P, CH_2=CH_2$

Les acides durs $mous$ ont tendance à s'associer aux bases dures $molles$: Contrôle de charge *frontalier*

1 Dérivés d'acides carboxyliques

Définition

-CO₂H : Groupe carboxyle

Propriétés

Nomenclature

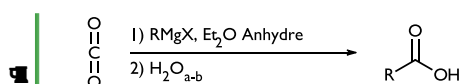
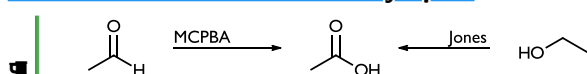
Dérivé	Nom
Acide carboxylique	Acide alcanoïque
Chlorure d'acyle	Chlorure d'alcanoyle
Anhydrides d'acide	Anhydride alcanoïque
Esters	Alcanoate d'alkyle
Amide	<ul style="list-style-type: none"> Non substitué : Alcanamide Monosubstitué : N-alkyl₁ alcanamide Disubstitué : N-alkyl₁-N-alkyl₂ alcanamide <i>ou</i> N,N-dialkyl₁ alcanamide

Propriétés

Propriétés spectroscopiques

Dérivé	IR	RMN
Acide carboxylique	<ul style="list-style-type: none"> 1700-1725 cm⁻¹ : Élongation C=O 2500-3000 cm⁻¹ : Élongation -OH_{Large} 	- 11-12 ppm
Chlorure d'acyle	- 1718-1815 cm ⁻¹ : Élongation C=O	
Anhydrides d'acide	- 1735-1750 cm ⁻¹ : Élongation C=O	
Esters	- 1735-1750 cm ⁻¹ : Élongation C=O	
Amides	<ul style="list-style-type: none"> 1630-1690 cm⁻¹ : Élongation C=O 3100-3500 cm⁻¹ : Élongation N-H 	

Propriétés

Obtention des acides carboxyliques

- Hydrolyse des dérivés d'acide

Propriétés physico-chimiques des acides carboxyliques

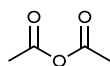
- Formation de liaisons H $\Rightarrow T^*$ élevée
- Solubilité importante dans l'eau $Chaine < 5$ - Formation de dimères dans un solvant apolaire
- Acide faible dans l'eau
- Réaction avec HCO_3^- comme test de présence *Déplacement d'équilibre*

- Uniquement une réaction acido-basique avec les organomagnésiens

DEF: Acide Gras : Acide à longue chaîne carbonée $>12 \Rightarrow$ Propriétés tensioactives



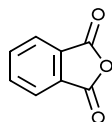
Alcanoate *Acide Carboxylique* \neq Alcanolate *Alcool*

Anhydrides d'acide

Anhydride acétique



Anhydride maléique



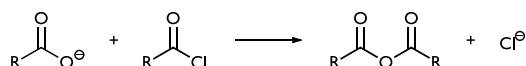
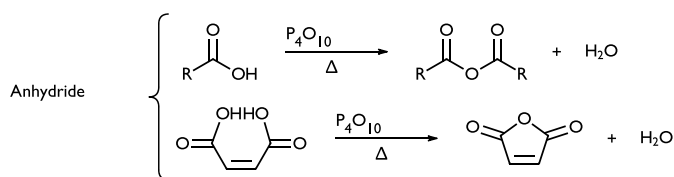
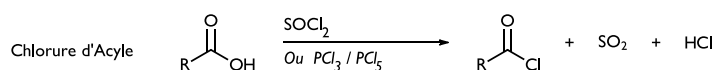
Anhydride phthalique

2 Réactivité des dérivés d'acide lors de l'attaque nucléophile**Mécanisme d'addition élimination**

Équation	$Nu^\ominus + R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Z \xrightarrow{A_N E} R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Nu + Z^\ominus$
Mécanisme	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – Substitution nucléophile avec mécanisme d'addition élimination – Acide carboxylique : Nucléophile est une base \Rightarrow Réaction acido-basique – C=O est polarisée : Charge est importante \Rightarrow Dérivé plus nucléophile – La réactivité est plus importante si -I est fort et +M est faible – L'étape d'élimination est d'autant plus facile que Z^- est bon nucléofuge_{GP}

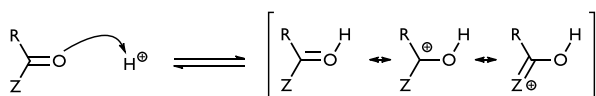
3 Activation du groupe carboxyle**Activation ex-situ**

On active un dérivé d'acide carboxylique en le transformant en chlorure d'acyle ou anhydride



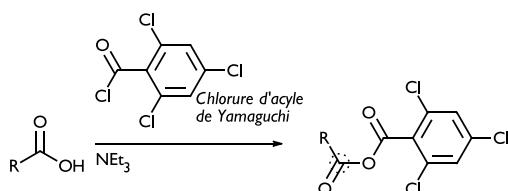
- Agents chlorants : $\text{ROH} \longrightarrow \text{RCl}$
- P_4O_{10} est un déshydratant

Activation in-situ par protonation



La consommation déplace l'équilibre vers la droite
Raisonnement orbitalaire : $E_{BV} \searrow \Rightarrow$ Électrophilie \nearrow

Activation in-situ par formation d'un anhydride mixte



- Choix de la chaîne du chlorure d'acyle pour éviter une attaque ultérieure
- NEt_3 déprotone RCOOH et empêche la formation d' $\text{HCl}_{(g)}$

4 Synthèse des esters

Estérification d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride

Équation	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{Cl} + \text{R}_1\text{OH} \xrightarrow{\text{Py}} \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_1 + \text{HCl}_{(g)}$
	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R} + \text{R}_1\text{OH} \longrightarrow \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_1 + \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – La réaction avec un chlorure d'acyle est très exothermique – Afin d'éviter un dégagement gazeux d'HCl on ajoute la pyridine

“ A partir d'un phénol le rendement est faible \Rightarrow Estérification à partir d'un dérivé réactif en milieu basique_{py}

Estérification des acides carboxyliques

Équation	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH} + \text{R}_1\text{OH} \xrightleftharpoons[\text{Hydrolyse}]{\text{Estérification}} \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_1 + \text{H}_2\text{O}$
Mécanisme	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – Réaction athermique $\Rightarrow K(T)$ et $\eta(T)$ – Réaction non quantitative <i>Surtout ROH tertiaire</i> \Rightarrow Distillation hétéroazéotrope <i>Dean-Stark</i> – Réaction lente \Rightarrow Catalyse acide <i>APTS en faible quantité sinon OH protoné</i> – $v = k_2[\text{R}_1\text{OH}][\text{C}^+] = k_2K_1[\text{R}_1\text{OH}][\text{RCO}_2\text{H}][\text{H}^+]$ <i>Etape 1 rapide</i> – Estérification intramoléculaire si le cycle formé est non tendu

Trans-estérification

Équation	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_1 + ^-\text{O}-\text{R}_2 \longrightarrow \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_2 + ^-\text{O}-\text{R}_1$
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – Pour placer l'ester en milieu basique avec un alcoolate $\Rightarrow \text{RO}^-$ de même chaîne

Synthèse d'esters méthyliques

Équation	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH} + \text{H}_2\text{C}^--\text{N}^+\equiv\text{N} \longrightarrow \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3 + \text{N}_2$
Notes	Utile si le substrat possède une fonction carbonyle <i>Réaction parasite</i>

5 Synthèse d'amides

Amidification

Équation	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH} + \text{R}_1\text{NHR}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}_1)(\text{R}_2) + \text{H}_2\text{O}$
Notes	A température ordinaire réaction acido-basique

Acylation d'Hofmann

Équation	$R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-Z + 2 \begin{array}{c} H \\ \\ R_I-N-R_2 \end{array} \longrightarrow R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-N \begin{array}{c} R_2 \\ \\ R_I \end{array} + \begin{array}{c} R_2 \\ \\ R_I-NH_2^+ \end{array} + Z^-$
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – Mécanisme d'addition élimination – Chlorure d'Acyle ou anhydride <i>Esters : très lent_Δ et un seul équivalent</i> – En présence d'amines tertiaires <i>Ou Py</i> basiques \Rightarrow Un équivalent – Amines aromatiques : l'acide carboxylique <i>pK_a > déprotone</i> \Rightarrow Un équivalent – Est utilisé pour protéger les amines <i>primaires et secondaire</i> \Rightarrow Moins nucléophile et basiques

6 Retour à l'acide carboxylique**Hydrolyse des dérivés réactifs**

Équation	$R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-Cl + H_2O \longrightarrow R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-OH + HCl$ $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R + H_2O \longrightarrow 2 R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-OH$
Notes	Réaction très violente \Rightarrow Manipuler en milieu anhydre

Hydrolyse des esters en milieu alcalin *Basique* - Saponification

Équation	$R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-OR_I + ^-OH \xrightarrow[\Delta]{\text{---}} R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O^- + R_I-OH$
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – On utilise de la soude ou de la potasse – Réaction quantitative mais lente <i>Dernière étape_{a/b} déplace l'équilibre</i> – Première étape ECD $\Rightarrow v = k[RCO_2R_1][HO^-]$

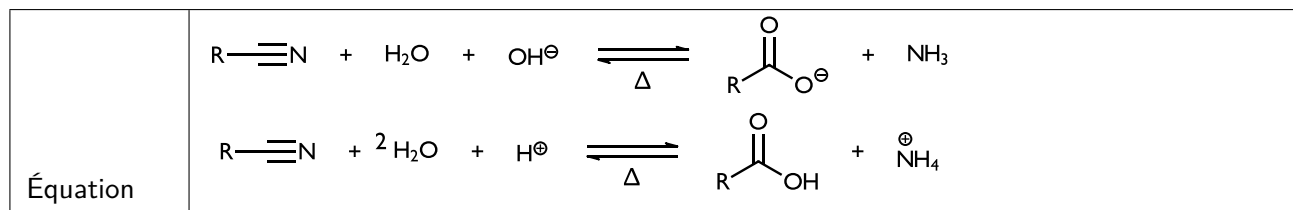
Savons

- Les savons sont obtenus par saponification *Hydrolyse de triglycérides en milieu basique*
- La formation de micelles dans l'eau résulte de l'effet hydrophobe *Queue* si la concentration en tensio-actifs est supérieure à la concentration micellaire critique

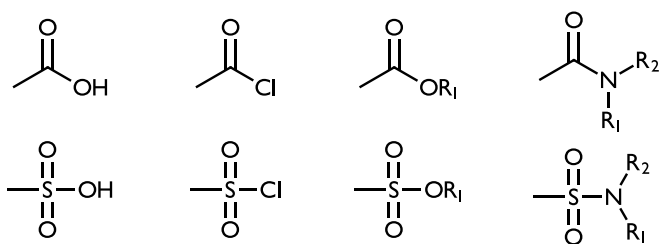
Hydrolyse en milieu acide

Équation	$R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-OR_I + H_2O \xrightleftharpoons[\Delta]{[H^+]} R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-OH + R_I-OH$
----------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Hydrolyse des nitriles



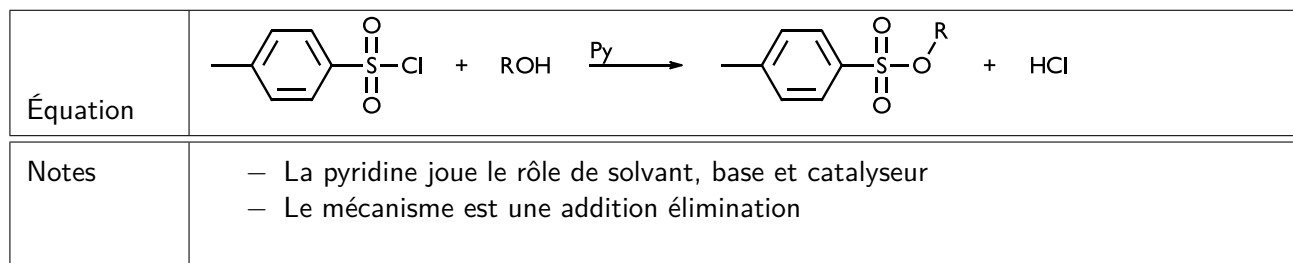
7 Dérivés d'acide sulfoniques



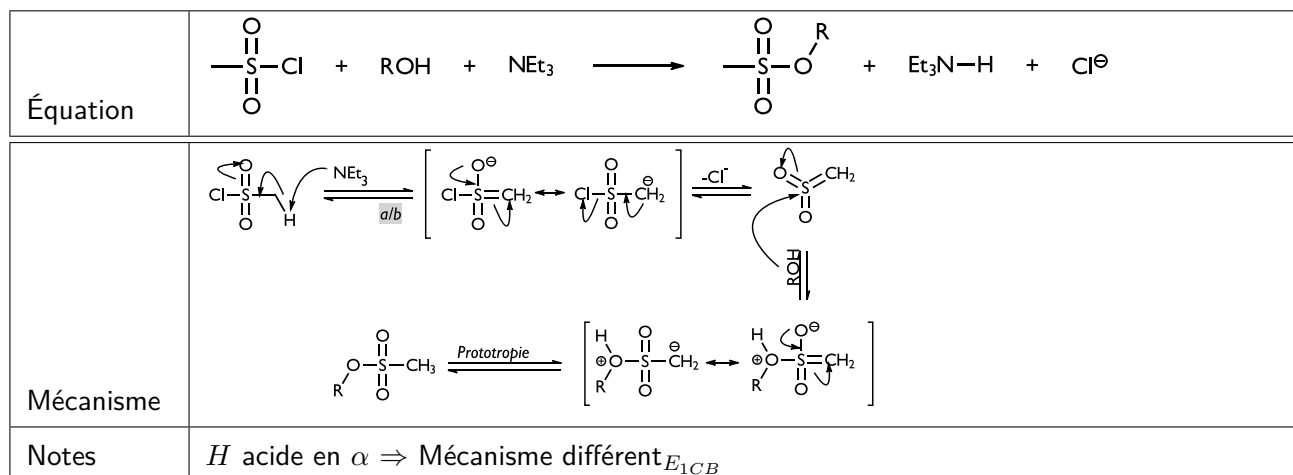
Acide sulfonique Chlorure d'acide sulfonique Ester sulfonique Sulfonamide

Les réactions sont analogues à celles des dérivés d'acide carboxylique

Synthèse d'un tosylate



Synthèse d'un mésylate



Réactivité des tosylates et mésylates

- Substitutions nucléophiles \Rightarrow Excellents nucléofuges_{GP} en présence de nucléophiles non basique
- Eliminations en présence de bases fortes peu nucléophiles_{E₂ ou E_{1CB}} si H acide en α
 - DBU, DBN, NEt₃, tBuOK

8 Action des amines sur les carbonyles

- Amine primaire \Rightarrow Immine
- Amine secondaire \Rightarrow Enamine

Condensation en immine

Équation	$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ C=O \\ \diagdown \\ R_2 \end{array} + H_2N-R \rightleftharpoons \begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ C=N-R \\ \diagdown \\ R_2 \end{array} + H_2O$
Mécanisme	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> Milieu pas trop acide <i>Éviter la protonation de l'azote</i> Reformation du composé carbonylé par hydrolyse en catalyse acide

Condensation des énamines

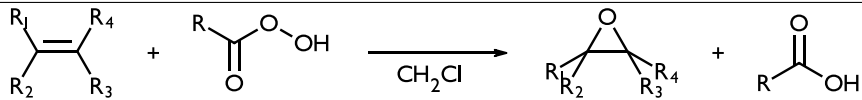
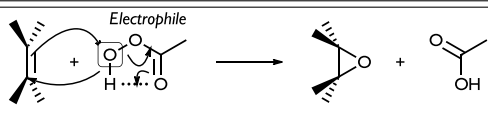
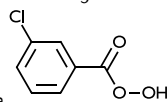
Équation	$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ C=O \\ \diagdown \\ R_2-CH-R_3 \end{array} + \begin{array}{c} R \\ \\ N-H \\ \\ R' \end{array} \xrightarrow{H^+} \begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ C=N-R \\ \diagdown \\ R_2-CH-R_3 \end{array} + H_2O$
Notes	Le carbonyle doit posséder un H sur C $_{\alpha}$ \Rightarrow Enolisable

Réactivité

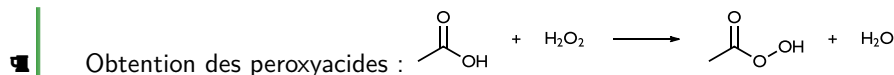
- Immine : Analogue à celle des composés carbonylés_{C=N analogue à C=O}
- Enamine : Bons nucléophiles _{Δ Sur C}
 - Dérivés halogénés \Rightarrow C-alkylation
 - Dérivés d'acide \Rightarrow Acylation
 - α -énones \Rightarrow A_N-1,4

1 Époxydes

Epoxydation

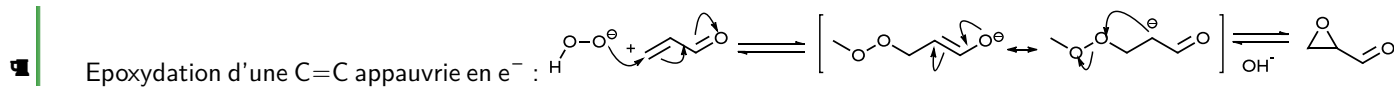
Équation	
Mécanisme	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – $S_{\text{téreo}}$: Addition Syn – D'autant plus facile que C=C est substitué par des groupes donneurs $E_{HO} \nearrow$ – Pour détruire l'excès de peroxyacide on ajoute un réducteur en fin de réaction – L'acide carboxylique est extrait par une solution basique $NaHCO_3$ – On utilise souvent le MCPBA <small>Acide métachloroperoxybenzoïque</small> 

Réaction



Pour montrer qu'il y a oxydation ou réduction, on écrit les demi-équations

2 C* \Rightarrow 4 stéréoisomères si substituants différents, trois sinon



Epoxydation énantiosélective de Sharpless

- Epoxydation d'alcools allyliques primaires par tBuOOH catalysé par DET
- L'utilisation d'un catalyseur chiral permet une énantiosélectivité

$$ee = \frac{|n_d - n_l|}{n_d + n_l} \times 100 = |\%_d - \%_l|$$

- ee est l'excès énantiomérique
- $ee = 0\% \Rightarrow$ Mélange racémique
- $ee = 100\% \Rightarrow$ Un seul énantiomère

Propriétés

Action d'un nucléophile

Réaction

Équation	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – $\mathcal{R}_{égio}$: Le nucléophile attaque C le moins encombré selon S_N2 : Attaque dorsale – Réaction sous contrôle stérique

- Utilisation d'un organomagnésien :
- Cas particulier de l'époxyéthane :
- L'éther est non dissociant \Rightarrow Les ions restent associés
 L'eau est dissociant

Hydrolyse des époxydes

Équation	
Mécanisme	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – $\mathcal{S}_{téreo}$: OH se fixe en anti par rapport à l'autre OH \Rightarrow Stéréospécifique – $\mathcal{R}_{égio}$: Attaque sur le C le moins encombré – \triangle Exception : En milieu acide $Protonation \rightarrow H_2O$ attaque le C le plus substitué

Dihydroxylation de C=C

- DEF: $C=C \rightarrow$ **Diol**
- $\mathcal{R}_{égio}$: **Syn** : $H_2O_2 + [OsO_4]$
 - $\mathcal{R}_{égio}$: **Anti** : Epoxydation \rightarrow Hydrolyse

2 Coupure oxydante

Lemieux-Johnson

Équation	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – OsO_4 est le co-ocydant en quantité catalytique

Ozonolyse

Équation	$ \begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2 = C = C \\ \\ R_3 \end{array} \xrightarrow[2) \text{ DMS}]{1) \text{ O}_3} \begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2 = O \end{array} + \begin{array}{c} R_4 \\ \\ O = C \\ \\ R_3 \end{array} $
Notes	<p>– DMS : $(\text{CH}_3)_2\text{S}$</p> <p>– Ozonolyse non réductrice :</p> $ \begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2 = C = C \\ \\ R_3 \end{array} \xrightarrow[2) \text{ H}_2\text{O}_2]{1) \text{ O}_3} \begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2 = O \end{array} + \begin{array}{c} R_4 \\ \\ O = C \\ \\ R_3 \end{array} \text{ OH} $ <p>Même chose avec KMnO_4 concentré en milieu acide à chaud</p>

3 Réduction des esters et acides carboxyliques



On ne peut pas oxyder des cétones

3.1 LiAlH_4 : Tétrahydroaluminate de lithium

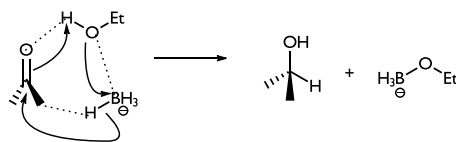
- AlH_4^- est beaucoup plus réactif que BH_4^-
- ⚠ Il réagit violemment avec l'eau \Rightarrow Solvant aprotique anhydre Et_2O
- Li^+ permet une activation électrophile plus efficace que Na^+

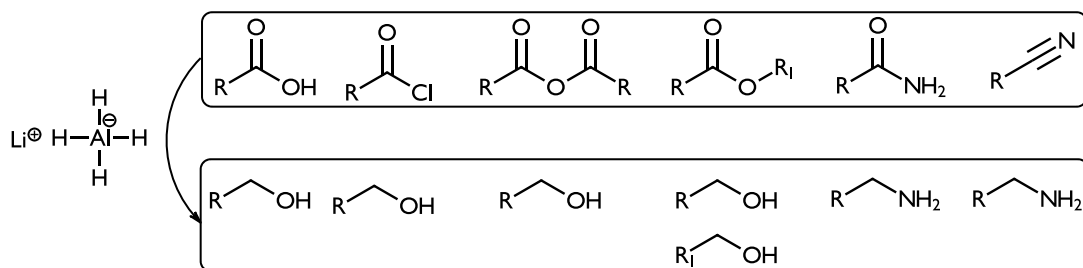
Action des aldéhydes et cétones

Équation	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ R_1 - C - R_2 \end{array} \xrightarrow[2) \text{ H}_3\text{O}^+]{1) \text{ LiAlH}_4} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ R_1 - C - H \\ \\ R_2 \end{array} $
Mécanisme	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – Hydrolyse en milieu acide pour éviter la formation de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ – L'hydrolyse détruit l'excès de LiAlH_4

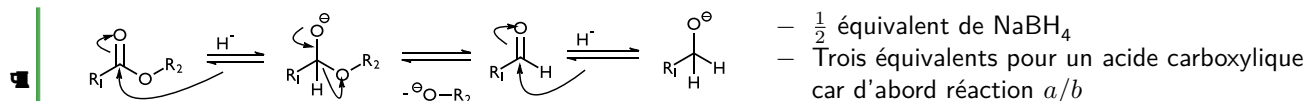


Rappel NaBH_4 :





Les hydrures ne réduisent pas les liaisons C=C
 Peut aussi réduire les liaisons C=N des imines en amines



Réduction des esters avec des hydrures modifiés

Équation	$\text{R}_1-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}_2 \xrightarrow[2) \text{H}_3\text{O}^+]{1) \text{DIBAL-H, Et}_2\text{O Anhydre, } -78^\circ} \text{R}_1-\text{C}(=\text{O})\text{H} + \text{R}_2-\text{OH}$
Mécanisme	
Notes	$\text{HAl}(\text{iBu})_2$: Hydrure de diisobutylaluminium

Réactivité comparée des hydrures

Réduction	NaBH_4	LiBH_4	LiAlH_4	BH_3
Aldéhydes	●●	●●	●●	●
Cétones	●●	●●	●●	●
Ester		●●	●●	●
Amide			●●	●●
Acide carboxylique			●	●●

1 Acidité des hydrogènes liés à des carbones

Propriétés

- Un H lié à un carbone **tétraédrique** possède des propriétés acides à condition que la base conjuguée associée soit stabilisée Ex : Résonance
- C'est en particulier le cas pour un H porté par un C en α d'un groupe mésomère attracteur
- **Mésomère attracteur fort** \oplus **Base stabilisée** \Rightarrow **Acidité forte**

⚠ Un autre H sur le même C ne possède aucune propriété acide notable

Exemple

Groupe	pK_a : 1 groupe	pK_a : 2 groupes
Nitro	10	4
Aldéhyde	16	
Cétone	20	9
Nitrile	25	11
Ester	25	13

En comparaison avec les alcanes $pK_a \approx 50$

⚠ Le H de la fonction aldéhyde n'a pas de propriété acide

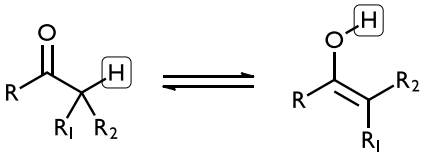
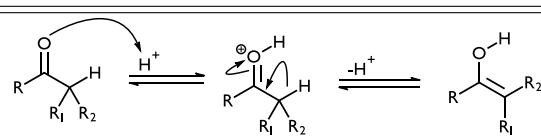
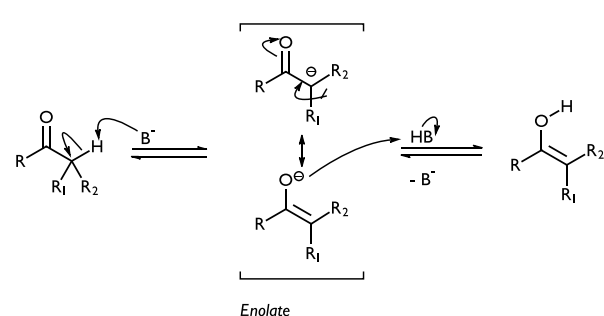
2 Équilibre de tautomérie

Définition

- DEF: Un équilibre de **tautomérie** est un équilibre chimique entre 2 isomères de constitution qui ne diffèrent que par la position d'un hydrogène et par la répartition des e^- π
- Les composés carbonyles possédant un H en α du groupe carbonyle sont dits **énolisables**

Réaction

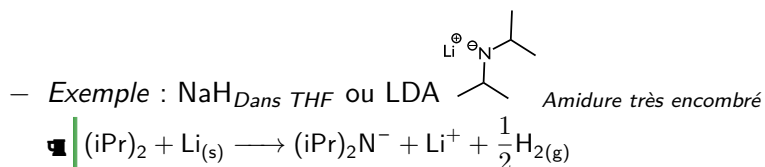
Équilibre de tautomérie céto-énolique

Équation	 <p>Carbonyle \rightleftharpoons Enol</p>
Mécanisme	<p>Catalyse acide</p>  <p>Catalyse basique</p>  <p>Enolate</p>
Notes	<p>— Equilibre très peu favorable à la formation de l'énol <i>Sauf délocalisation et chélation</i></p>

3 Réactivité des énolates

Formation

- On déprotonne avec une base plus forte que l'énolate mais non nucléophile *Addition sur le carbonyle*



Si la planéité de l'énolate ne peut être respectée *Gènes ou tensions*, Délocalisation impossible \Rightarrow Pas d'acidité

“ L'acidité d'un H en α entraîne l'isomérisation en milieu acide ou basique d'un carbonyle énoisable de C_α asymétrique

Enolate cinétique

- Obtenu le plus rapidement \Rightarrow H sur le carbone le **moins encombré** arraché
- Basse température, temps de réaction court, base très encombrée *LDA* en excès

Enolate thermodynamique

- Le plus stable \Rightarrow Possède la $\text{C}=\text{C}$ la plus conjuguée ou substituée
- Température élevée, temps long, milieu donneur de H^+ *Equilibres peuvent s'instaurer*, cétone en excès

Réactivité des énolates

DEF: **Nucléophiles** très réactifs possédants **deux sites** *Bidentes* nucléophiles *Oxygène et carbone*

- **Carbone α** : Site **mou** *Plus gros coeff sur l'orbitale frontalière* attaque si contrôle **frontalier** *Ou thermodynamique*
- **Oxygène** : Site **dur** *Charge partielle la plus importante* attaque si contrôle de **charge**
- Le contre ion et le solvant on aussi une influence *Protique polaire \Rightarrow Site O moins réactif*

“ *Régio*: Une C alkylation ou une aldolisation ne sont pas stéréosélectives *2 configurations équiprobables*

C-Alkylation

Équation	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – ⚠ La cétone énoisable doit d'abord être transformée en énolate – L'atome de carbone nucleophile <i>Mou</i> attaque préférentiellement – Compétition avec l'élimination : Rendement horrible avec des dérivés tertiaires – Polyalkylation : Si il reste de la base et des protons il peut y avoir polyalkylation – Compétition avec la O-alkylation <ul style="list-style-type: none"> — Solvant protique <i>Inhibe O</i> — Contre-ion dur <i>S'associe au O</i> — RZ-mou <i>Intéragit avec C</i>

C-alkylation d'un aldéhyde impossible car l'aldolisation est plus rapide *Aldéhyde meilleur électrophile que la cétone*

O-silylation

Équation	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – On utilise un chlorosilane – Le silicium a plus d'affinité pour O que pour H <i>La liaison formée est d'énergie supérieure</i>

Hydrolyse des éthers d'énol

Équation	$\text{R}_1\text{CH}=\text{C}(\text{R}_2)\text{OR} \xrightarrow[\text{-ROH}]{\text{H}_2\text{O} - [\text{H}^+]} \text{R}_1\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{R}_2$
Mécanisme	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – Un éther d'énol est obtenu par O-alkylation d'un carbonyle énolisable – O-alkylation <i>Solvant aprotique, cation mou et R-Z dur</i>

Aldolisation

Équation	
Mécanisme	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – La consommation de l'aldolate déplace l'équilibre – On utilise une base pas trop forte <i>pas besoin d'acidification</i> – Le terme cétolisation n'est pas employé – Réactions renversables – Réactions sous contrôle thermodynamique <i>Très long</i> – Rendement satisfaisant avec les aldéhydes <i>Cétone →</i> – Le mécanisme de la rétroaldolisation est l'inverse <div style="text-align: right;"> <p>Extracteur de Soxhlet</p> </div>

“ L'aldolisation peut se faire en milieu acide *Moins employé* : Addition de la forme énol sur le carbonyle protoné

Crotonisation

- Si le milieu réactionnel est chauffé on observe une déshydratation appelée **crotonisation**
- La séquence "Aldolisation → Crotonisation" est appelée **condensation aldolique**

Crotonisation en milieu basique

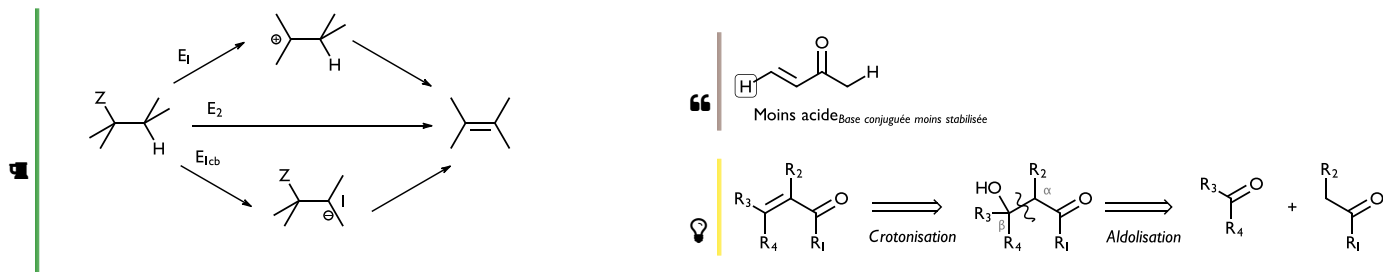
Équation	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – Δ S'il reste un H en α – On forme une α-énone – Force motrice : Conjugaison <i>Produit stabilisé \Rightarrow Moins de chauffage</i> – Mécanisme E_{1cb}



Pas de déshydratation classique des alcools en milieu basique

Crotonisation en milieu acide

Équation	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – C'est une élimination classique <i>Protonation puis mécanisme E_1</i> – $R_{égio}$: Règle de Zaitsev : Produit majoritaire est le plus stable <i>Le plus conjugué</i>



Aldolisation croisée

– Aldolisation **non dirigée**

Se fait avec un bon rendement si

- Un seul des carbonyles est énoisable *Un seul éno*
- L'autre est plus réactif *Une seule attaque*

– Aldolisation **dirigée**

– Réaction entre **deux composés carbonylés, dont un aldéhyde**

1. L'énoate du premier composé est formé à l'aide d'une base forte
2. On additionne lentement l'aldéhyde pour former rapidement l'aldol *Idee : Ne pas déprotonner l'aldéhyde*
3. On acidifie pour transformer l'aldolate en aldol

– Pour un aldéhyde et d'une cétone énoisable moins de restrictions

Enolate de la cétone plus stable et addition plus facile sur l'aldéhyde

Aldolisation intramoléculaire

- Si un substrat possède deux groupes carbonyles dont l'un au moins est énolisable
- L'aldolisation intramoléculaire est favorisée si le cycle est non tendu

▲ Même nombre de liaisons formées et rompues et cycle non tendu $\Rightarrow \Delta_r H^\circ_{inter} = \Delta_r H^\circ_{intra}$
 $\Delta_r S^\circ_{inter} < 0$ 2 réactifs \rightarrow 1 produit et $\Delta_r S^\circ_{intra} \approx 0 \Rightarrow K_{inter} < K_{intra}$

Réaction de Cannizzaro *Dismutation des aldéhydes non-énolisables*

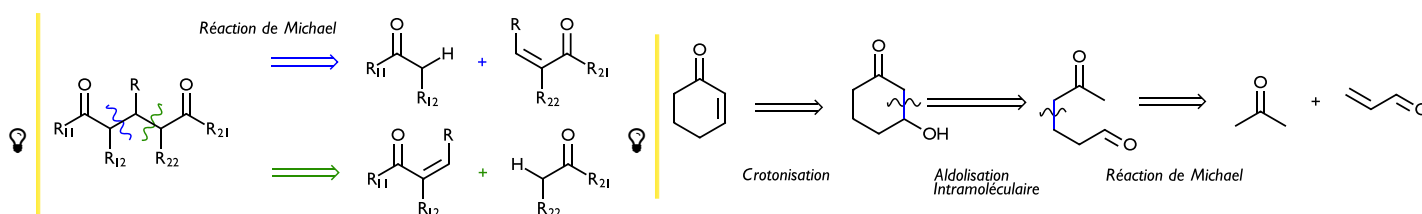
Équation	$\text{Ph}-\text{CHO} + \text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} \text{Ph}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{Ph}-\text{COO}^-$
Mécanisme	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – Le chauffage est la concentration importante de la base augmentent la vitesse – Ne se produit pas avec les aldéhydes énolisables <i>Aldolisation plus rapide</i>

Réaction de Michael

Équation	<p>Donneur + Accepteur</p> $\text{Carbonylé énolisable} + \alpha\text{-énone} \xrightarrow{[B^-]} \delta\text{-dicarbonylé}$
Mécanisme	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – La base comme EtO^- est utilisée en quantité catalytique – Interaction principale : HO énolate / BVα-énone – $\mathcal{R}_{égio}$: Recouvrement maximal $\Rightarrow A_N$ 1,4 du site C^- de l'énolate sur l'α-énone

Annellation de Robinson

DEF: Séquence : Réaction de Michael + Condensation aldolique intramoléculaire

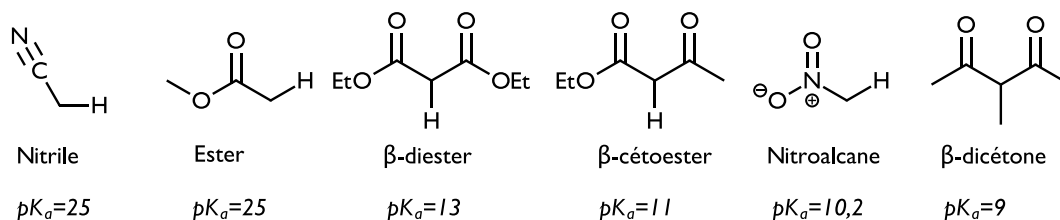




Toujours vérifier qu'on arrive bien à la forme carbonyle la plus stable à la fin des mécanismes

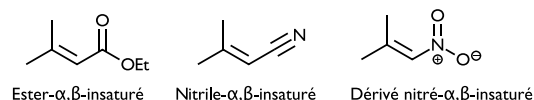
4 Généralisation pour d'autres groupes avec des H en α

Exemple



Réactions envisageables

- C-alkylation *Réaction sur les dérivés halogénés*
- Analogue à l'aldolisation *Réaction sur des composés carbonylés par A_N*
- Réaction sur des α -énones *Analogue à Michael*
 - Analogue d'ion énolate : Donneur de Michael
- α -énone ou analogue d' α -énone : Accepteur de Michael
 - Permet la polymérisation des accepteurs
- Réactions sur des dérivés d'acides *Addition élimination*



Propriétés

Condensation de Claisen *Addition-élimination*

Mécanisme	
Notes	<p>DEF: Action en milieu basique d'un ester énolesable sur lui-même</p> <ul style="list-style-type: none"> — Le β-cétoester est ensuite déprotonné par les ions éthanolate — On peut prolonger par une saponification → Acidification ⇒ β-cétoacide <p>On peut alors décarboxyler <i>Départ de CO_2 en milieu acide par chauffage à 150°</i></p>

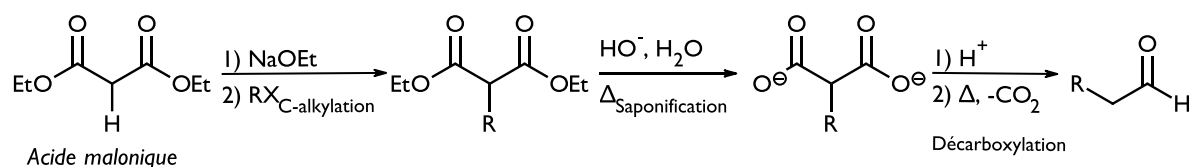
Réaction

Condensation de Dickmann

- DEF: Équivalent d'une condensation de Claisen intramoléculaire
- On utilise un diester énolesable pouvant former un cycle non-tendu
 - On peut de même prolonger par : Saponification → Acidification → Décarboxylation

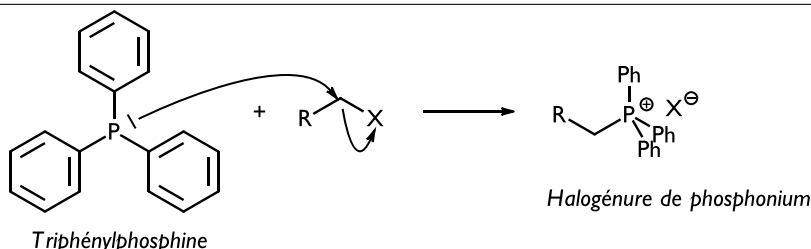
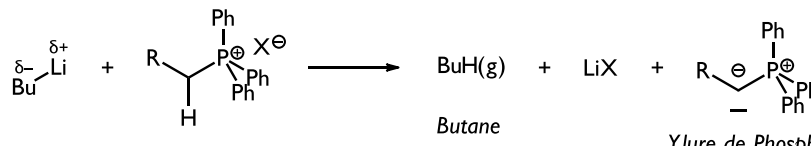
Propriétés

Synthèse malonique



- Éliminations par chauffage en milieu basique E_2
- Déshydratation des alcools : Chauffage en milieu acide $\text{Protonation} \rightarrow \text{Elimination}_{E_1 \text{ ou } E_2}$

Préparation des ylures de phosphore

Équation	<p>Étape 1</p>  <p>Triphénylphosphine</p> <p>Halogénure de phosphonium</p> <p>Étape 2</p>  <p>Butane</p> <p>Ylure de Phosphore</p>
Notes	<ol style="list-style-type: none"> Étape 1 <ul style="list-style-type: none"> Le sel de phosphonium précipite en solvant apolaire PPh_3 est un bon nucléophile car P est polarisable Étape 2 <ul style="list-style-type: none"> Il faut une base très forte BuLi, NaNH_2, NaH car $pK_a \approx 22$ Si R est a effet mésomère attracteur, l'hydrogène est plus acide <ul style="list-style-type: none"> Semi-stabilisé : $\text{R}=\text{Ph}$ $pK_a \approx 17$ Stabilisé : $\text{R}=\text{CO}_2\text{Et}$ $pK_a \approx 8,5$ On peut déprotonner avec des bases moins fortes EtO^-, OH^-

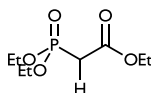
Réaction

Réaction de Wittig

Réaction

Équation	<div><div><div><div><div>$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ C^{\ominus} \\ \\ R_2 \end{array} \begin{array}{c} Ph \\ \\ P \\ \\ Ph \end{array}$</div><div>Formule "ylure"</div></div><div>\longleftrightarrow</div><div><div>$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ C \\ \\ R_2 \end{array} \begin{array}{c} Ph \\ \\ P \\ \\ Ph \end{array}$</div><div>Formule "ylène"</div></div></div><div>Ylure de Phosphore</div><div>$+ R-C(=O)-R' \longrightarrow R_1R_2C=CR' + O=PPh_3$</div><div>Oxyde de triphénylphosphine</div></div></div>								
Mécanisme	<div><div><div><div><div>$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ C^{\ominus} \\ \\ R_2 \end{array} \begin{array}{c} \delta^+ \\ \\ CH_2 \\ \\ O^{\ominus} \end{array}$</div><div>$\delta^-$</div></div><div>$\xrightarrow{\text{Cycloaddition}}$</div><div><div>$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ C \\ \\ R_2 \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ \\ O \\ \\ Ph_3P \end{array}$</div><div>$\longrightarrow$</div><div>$\begin{array}{c} CH_2 \\ \\ R_1-C-R_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ \\ Ph-P-Ph \end{array}$</div></div></div></div></div>								
Notes	<div><div><div>— Forces motrices</div><div><div>— La liaison P=O est très forte \Rightarrow OPPh₃ très stable $\Rightarrow K$ élevée</div><div>— Facilité de casser le cycle à 4</div></div><div>— $S_{téréo}$:</div><table><tr><td>Ylure</td><td>Non stabilisé$pK_a = 22$</td><td>StabiliséCO_2Et : $pK_a = 8,5$</td><td>Semi-stabiliséPh : $pK_a = 17$</td></tr><tr><td>Configuration</td><td>Z</td><td>E</td><td>Mélange</td></tr></table><div>— ⚠ La formule mésomère ylure est bien plus représentative</div></div></div>	Ylure	Non stabilisé $pK_a = 22$	Stabilisé CO_2Et : $pK_a = 8,5$	Semi-stabilisé Ph : $pK_a = 17$	Configuration	Z	E	Mélange
Ylure	Non stabilisé $pK_a = 22$	Stabilisé CO_2Et : $pK_a = 8,5$	Semi-stabilisé Ph : $pK_a = 17$						
Configuration	Z	E	Mélange						

Réaction similaire : Réaction de HWE



DEF: On utilise *Triéthylphosphonacétate* en milieu NaOEt

- Le réactif est déprotonné et réagit avec les carbonyles
On forme des dérivés éthyléniques conjugués à CO_2Et
- ⚠ Contrairement à la réaction de Wittig le mécanisme est en 3 étapes
Addition nucléophile \rightarrow Cyclisation \rightarrow Elimination

1 Complexes des éléments de transition

Définition

DEF: Un élément de transition est un élément du bloc *d* dont l'atome *ou certains cations* ont une sous-couche *d* partiellement occupée

DEF: Un complexe est un édifice polyatomique formé d'un centre métallique *Atome ou cation* autour duquel sont liés des anions ou molécules appelés ligands

- Un complexe organométallique possède au moins une liaison métal-carbone *Ou inorganique*
- Les liaisons Métal-Ligand sont assurées par des doublets électroniques du ligand
- On parle de ligand monodente *polydente* si le ligand se fixe par un seul *plusieurs* sites sur le centre
- Dans le cas des polydentes on parle aussi de ligands chélatants *Forme un cycle*
- On appelle coordinence le nombre de liaisons métal-ligand



Le nombre d'électrons de valence d'un élément de transition est son numéro de colonne

Propriétés

Nature de l'interaction Métal-Ligand

- Donation : Transfert d'électrons du ligand vers le métal
- Rétrodonation : Transfert d'électrons du métal vers le ligand



La réactivité des ligands est modifiée si complexés *Ex : Alcènes pouvant être attaqué par des nucléophiles*

Définition

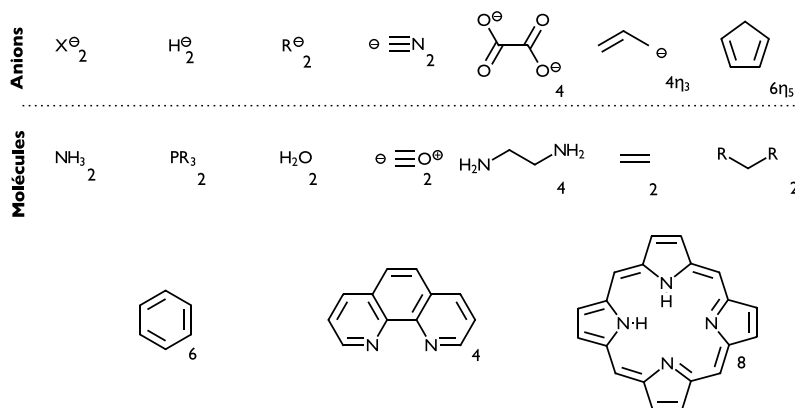
Hapticité d'un ligand

DEF: Nombre d'atomes voisins du ligand qui se trouvent à une distance de liaison du centre métallique

Propriétés

Géométrie

Coordinnence	4	5	6
Géométrie	Tétraédrique ou plane carrée	Bipyramide <i>Base triangle</i> ou pyramide <i>Base carrée</i>	Octaédrique



Décompte électronique

- DO du métal : Charge de fragmentation *Modèle ionique*
 ⚡ On fragmente le complexe et on attribue le double au ligand \Rightarrow Charge restante = DO

- Configuration d^n : n est le nombre de e^- de valence apporté par le centre

D

- Nombre $E_{lectrons} V_{alence}$: Somme du nombre de e^- apportés par le complexe et les ligands
- Règle des 18 e^-** : Un centre métallique cherche à avoir la configuration du gaz noble qui le suit $18 e^-$
 - Complexe stables *saturés* : $18e^-$
 - Complexes réactifs : Moins ou plus de $18e^-$

⚡ Pour déterminer la charge du ligand on fragmente et on regarde si les atomes du ligand sont dans l'état habituel

2 Cycles catalytiques

Catalyse homogène

DEF: Catalyse en phase liquide dans un solvant

- Avantages : Sélectivité et possibilité de suivi *Spectro, électrochimie*
- Inconvénients : *Difficile à séparer*

- Les complexes organométalliques sont souvent utilisés en catalyse homogène pour accélérer la vitesse des réactions thermodynamiquement possibles
- Le cycle catalytique rend compte des transformations subies par le catalyseur
- L'efficacité d'un catalyseur est déterminée par
 - TON *Turnover number* ; Cycles de vie
 - TOF *Turnover frequency* : Fréquence de rotation $\frac{TON}{T}$
- ⚠ Souvent on introduit un précurseur qui donne dans une première étape le catalyseur *Hors cycle*
- Les réactifs se fixent sur le centre métallique du catalyseur = *Ligands* ce qui modifie la réactivité
- ⚠ Pour pouvoir se fixer le catalyseur doit être insaturé $< 18e^-$



- Le catalyseur est l'espèce présente avant l'entrée des réactifs et après la sortie des produits
- Equation de réaction : Entrant \rightarrow Sortant

3 Processus élémentaires

Définition

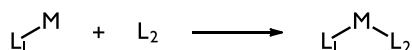
DEF: Types de réactions ayant lieu dans la sphère de coordination

⚠ Processus élémentaires \neq Actes élémentaires

- En dehors des processus élémentaires certaines réactions se produisent uniquement sur les ligands

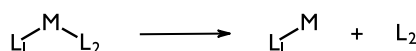
Modification de la réactivité

Coordination Complexation



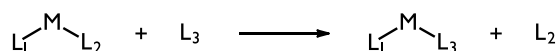
DO \rightarrow \odot Nev \uparrow

Dissociation



DO \rightarrow \odot Nev \downarrow

Substitution



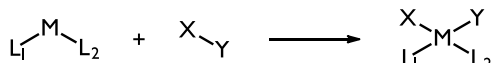
DO \rightarrow \odot Nev \rightarrow

\longrightarrow Mécanisme dissociatif Dissociation - Coordination : $v=k[L_1L_2M]$

\longrightarrow Mécanisme associatif Coordination - Dissociation : $v=k[L_1L_2M][L_3]$

Addition oxydante

HH - RH - HX - RX - OO - SiH



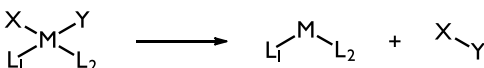
DO \uparrow \odot Nev \uparrow

\longrightarrow Mécanisme radicalaire

\longrightarrow Mécanisme ionique 2 étapes: SN_2 - Fixation à l'opposé : Trans

\longrightarrow Mécanisme concerté 3 centres : Cis

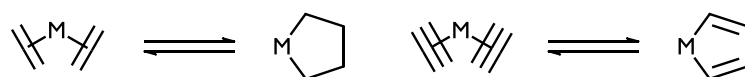
Elimination réductrice



DO \downarrow \odot Nev \downarrow

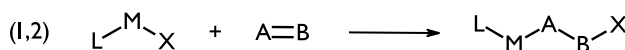
\longrightarrow Mécanisme concerté 3 centres : Cis

\longrightarrow Couplage oxydant Découplage réducteur

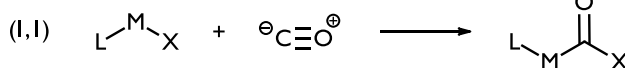


Insertion

Ligand insaturé

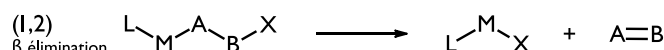


DO \rightarrow \odot Nev \rightarrow

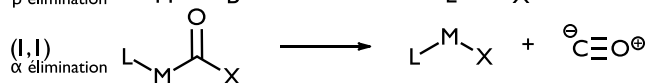


\longrightarrow Mécanisme en 2 étapes Coordination du ligand - Insertion-migration (+ Souvent coordination solvant)

Désinsertion



DO \rightarrow \odot Nev \rightarrow



\longrightarrow Mécanisme en 2 étapes Migration - Dissociation

Propriétés

Réactions de couplage

- DEF: Une réaction de couplage permet la formation d'une liaison C—C à partir de réactifs qui ne réagiraient pas entre eux sans catalyseur
- L'un des réactifs est un dérivé halogéné RX ou un triflate ROTf
- DEF: Dans une étape de **trans-métallation** un groupe carboné lié à un métal se fixe à un autre centre métallique du complexe du cycle catalytique

Polymérisation

- Le dérivé éthylénique est le **monomère**
- On utilise un **amorceur** pour lancer la réaction
On distingue la polymérisation en chaîne radicalaire, anionique, cationique ou par coordination selon l'amorceur
- Mécanisme de la réaction : Amorçage Création du centre actif → Propagation → Terminaison Désactivation du ca
- Les chaînes obtenues sont linéaires d'où un caractère cristallin Cohésion et densité important

Propriétés

- Les OM des complexes sont obtenues par interaction des OA du centre métallique avec les OM des ligands. N'interagissent que les orbitales d'énergie proches et de recouvrement non nul
- Pour le centre métallique : $(n-1)d, ns, np$
 - “ Sauf rares exceptions $\varepsilon_{(n-1)d} < \varepsilon_{ns} < \varepsilon_{np}$
- Pour les ligands : Orbitales frontalières et éventuellement HO-1 ou BV+1

Définition

Ligands σ -donneurs

- Tous les ligands possèdent une OM **occupée** pouvant se recouvrir axialement avec une OA d du centre métallique \Rightarrow Le ligand est σ -donneur
- La position du métal par rapport aux atomes du ligand est obtenue en recherchant le recouvrement maximal pour cette interaction
- Les ligands sont généralement plus électronégatifs que les métaux, donc les OA d du centre métallique sont d'énergies plus élevées que les orbitales occupées des ligands

Définition

Ligands π -donneurs

DEF: Ligand possédant une orbitale **occupée** pouvant se recouvrir latéralement avec une OA d du centre métallique plus haute en énergie

Définition

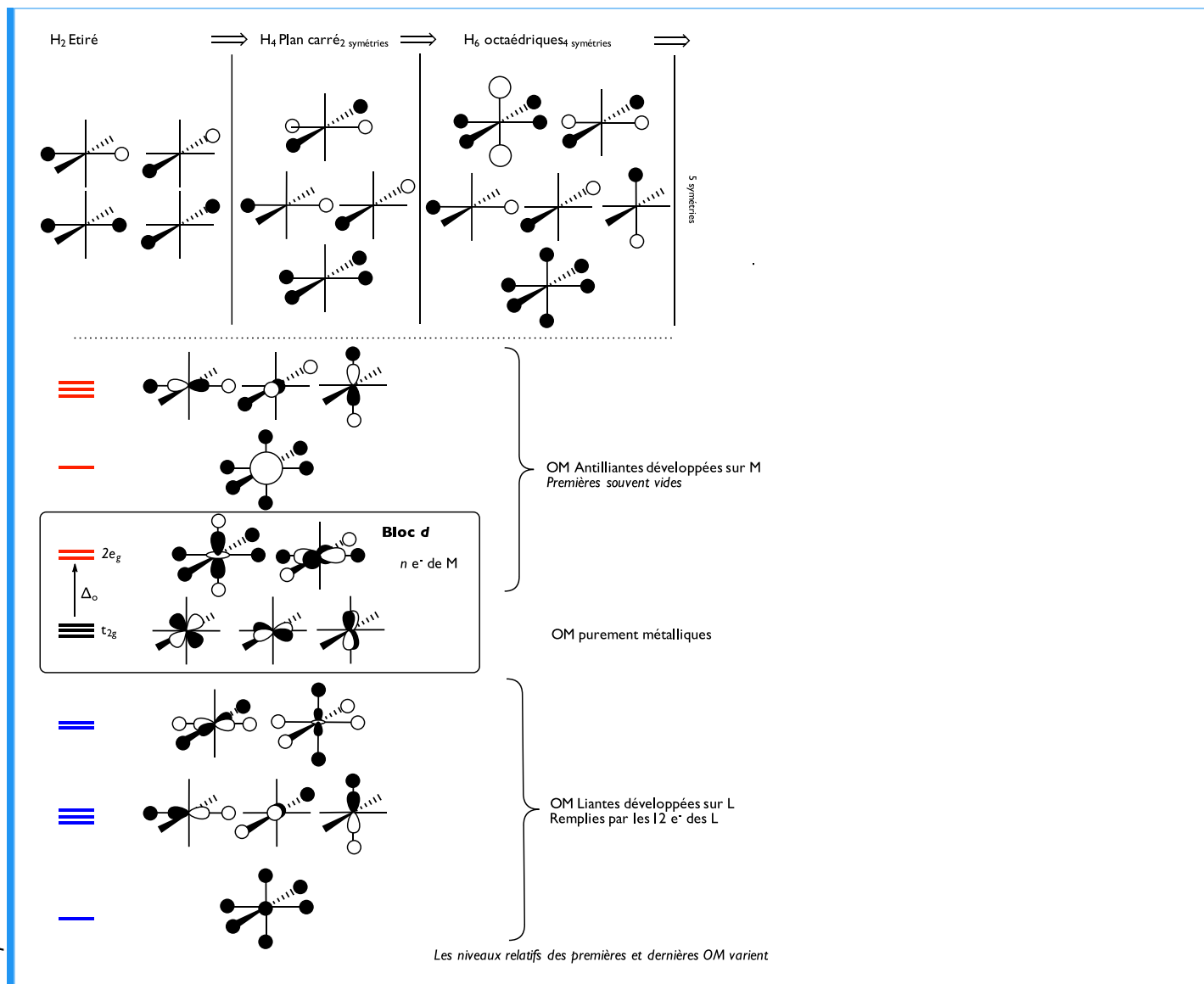
Ligands π -accepteurs

DEF: Ligands possédant une orbitale **vacante** plus haute en énergie que les OA d du métal pouvant se recouvrir latéralement avec une OA d du centre métallique

Propriétés

Complexes octaédriques ML_6

- On utilise la méthode des fragments



“

Règle des 18 e⁻ \Rightarrow Pas de stabilité si antiliante occupée \Rightarrow Maximum 9e⁻

Le bloc d

- DEF: L'ensemble des 5 OM dont la plus forte contribution provient des OA d du centre métallique
- Les n e⁻ de la configuration d^n occupent toujours uniquement les OM du bloc d
 - Δ_o est l'intensité du champ de ligands
Effet σ -donneur fort \Rightarrow Interactions d fortes \Rightarrow OM antiliantes déstabilisées $\Rightarrow \Delta_o$ grand
 Δ_o augmente avec la charge de l'ion et quand la période augmente
 - P est l'énergie d'appariement : énergie à fournir pour que 2 e⁻ occupent la même orbitale
 P ne dépend que de la nature du centre métallique et de son DO

Remplissage du bloc d

- $\Delta_o > P$ Complexe à champ fort \Rightarrow Règles habituelles de remplissage
- $\Delta_o < P$ Complexe à champ faible \Rightarrow Maximum d'orbitales de tout le bloc en spins parallèles

– Magnétique

$$\mu = \sqrt{N(N+2)}\mu_B$$

- μ_B est le magnéton de Bohr
- N est le nombre d'électrons célibataires du complexe

– Champ fort \leftrightarrow Bas spin– Champ faible \leftrightarrow Haut spin– Optiques : La couleur de nombreux complexes s'explique par les transitions $d-d$

⚠ Le spin de l'électron doit rester inchangé

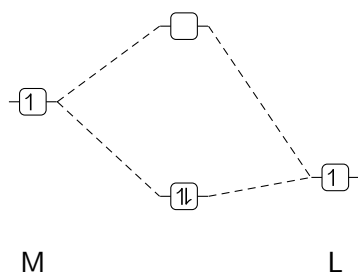
$$\Delta_o = \frac{hc}{\lambda_{max}}$$

- λ_{max} est la longueur d'onde du maximum d'absorption
- ⚠ Couleur apparente = Complémentaire

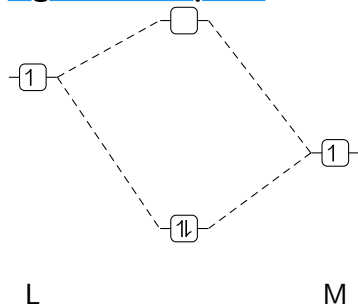
“ Pour un complexe à champ faible, on peut envisager une stabilité avec plus de 18 e^- car les antiliantes sont occupées avant la fin du remplissage du niveau précédent

⚠ Passage du ML_4 on éloigne 2 H à ∞

“ Pour ML_4 tétraédrique les énergies des niveaux du bloc d sont inversées par rapport aux complexes octaédriques

Ligand π donneur

Les nouvelles orbitales du bloc d sont **antiliantes**
Augmentation de l'énergie $\Rightarrow \Delta_o$ diminue

Ligand π accepteur

Les nouvelles orbitales du bloc d sont **liantes**
Diminution de l'énergie $\Rightarrow \Delta_o$ augmente

“ La rétrodonation peut être mise en évidence sur les spectres IR $Liaison\ affaiblie \Rightarrow \sigma \searrow$

“ Série spectrochimique : Δ_o : π -donneurs $<$ σ -donneurs $<$ π -accepteurs

1 Organométalliques

Définition

DEF: Un organométallique est une molécule comportant au moins une liaison C – Métal

- $\chi_{\text{Métal}} < \chi_{\text{C}}$: le carbone porteur du métal est **nucléophile**
On peut réguler la **réactivité** du carbone en fonction du métal choisi : $\text{C-Li} > \text{C-Mg} > \text{C-Cu}$

2 Organomagnésiens mixtes



- R : est une chaîne carbonée *sans X si mixte*
- X : est un halogène

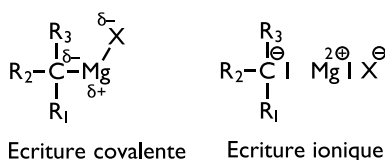
Définition

Nomenclature

Xure d'Rmagnésium

- R peut être alkyle, alcényle, alcynyle ou aryle

Propriétés



Le carbone se comporte alors comme un **carbanion**

- Nucléophile
- Basique au sens de Brønsted $pK_a \approx 50$
- Réducteur

Synthèse

Équation	Groupe alkyle, alcényle, aryle	$\text{R-X} + \text{Mg} \longrightarrow \text{R-Mg-X}$
	Groupes alcynyles	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{R}'\text{-Mg-X} \longrightarrow \text{R}'\text{-H} + \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Mg}^{\text{X}}$
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – ⚠ Synthèse différente pour les alcynyles – Pour démarrer la réaction, on ajoute un peu de RX et on chauffe avec les mains ou on ajoute un cristal de diiode 	

Réaction

Conditions de synthèse

Propriétés

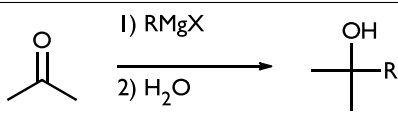
- **Solvant** de réagissant pas avec les organomagnésiens : Polaire aprotique
⇒ On choisit des éther-oxydes *liaison de complexation, stabilité, solubilité* ou du THF anhydre
- On évite la **présence** de molécules pouvant **réagir** *Acides, électrophiles*
En particulier H_2O et O_2, CO_2 éloignés par balayage

- On évite le **couplage de Würz**
 $R-X + R-Mg-X \longrightarrow R-R + Mg-X_2$
 En faisant en sorte que $RMgX$ ne soit jamais en présence d'un excès de $R-X$
 Ainsi l'ajout de $R-X$ se fait lentement dans le magnésium

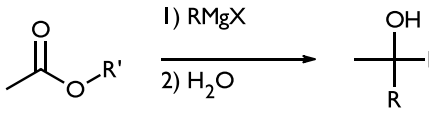
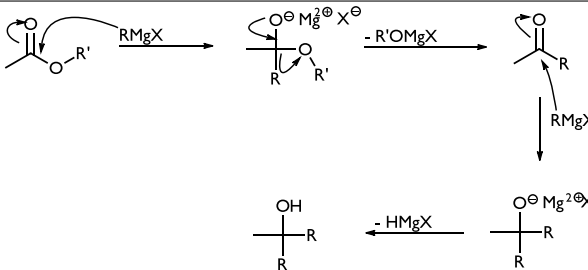
3 Addition sur les électrophiles

⚠ Les réactions acido-basiques sont prioritaires sur les additions nucléophiles

Addition sur la fonction carbonyle

Équation	 $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{RMgX}} \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{R})\text{CH}_3$
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – Formation d'un alcoolate de magnésium – Réactivité <ul style="list-style-type: none"> — Électronégativité — Liaison π réactive – Addition nucléophile \Rightarrow Attaque perpendiculaire au plan : 2 possibilités – Pour éviter une élimination lors de l'hydrolyse acide $\text{Alcool } 3^\circ$ on utilise NH_4^+

Addition sur la fonction ester

Équation	 $\text{CH}_3\text{COOR}' \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{RMgX}} \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{R})\text{CH}_3$
Mécanisme	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – Addition élimination – Il est possible de s'arrêter à la cétone à -78° et sans excès d'organomagnésien – Pas de réaction des $RZnX$ sur les esters \rightarrow Puis élimination de l'alcool

Addition sur CO_2

Équation	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{RMgX}} \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{RMgX}} \text{R}-\text{C}(\text{OH})(\text{R})-\text{R} $
Notes	– Formation de carboxylate intermédiaire

Addition sur les epoxydes

Équation	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_1-\text{C} \quad \text{C}-\text{R}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}_2 \quad \text{R}_3 \end{array} \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{RMgX}} \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{R}_4 \\ \quad \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{C}-\text{R} \\ \quad \\ \text{R}_2 \quad \text{R}_3 \end{array} $
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – Réactivité <ul style="list-style-type: none"> — Tension du cycle — Électronégativité – Apparenté à une $\text{S}_{\text{N}}2$ <ul style="list-style-type: none"> ⇒ <i>Régiosélectivité</i> : Carbone le moins substitué

Action sur un chlorure d'acyle

Équation	$ \text{R}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl} \xrightarrow{\text{RMgX}} \text{R}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{R} + \text{ClMgX} $
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – Les chlorures d'acyles sont plus réactifs que les cétones – Arrêt à la cétone si introduits en quantités équimolaires

Action sur l'orthoformate d'éthyle

Équation	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{EtO}-\text{C}-\text{OEt} \\ \\ \text{OEt} \end{array} \xrightarrow{\text{RMgX}} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OEt} \\ \\ \text{OEt} \end{array} \xrightarrow[\text{-2EtOH}]{\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+} \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} $
Notes	– L'hydrolyse acide permet de transformer l'acétal en aldéhyde <i>Rétroacétalisation</i>

Hydrocarbures insaturés

DEF: Les alcènes \approx Oléphine sont des hydrocarbures aliphatiques *non cycliques* contenant une liaison C=C

- Les dérivés éthyléniques sont des composés contenant des C=C et des hétéroatomes
- les polyènes possèdent plusieurs liaisons C=C
- Les alcènes sont généralement préparés par vapocraquage

Propriétés



Les composés aromatiques présentent une réactivité très différente des alcènes ou alcynes

Réactivité des alcènes

- Liaisons multiples de forte densité électronique \Rightarrow Nucléophile
 \Rightarrow Subissent des additions électrophiles sur la liaison π *Moins forte*

Propriétés

“

Les alcynes terminaux ont des propriétés acides

1 Addition d'eau

1.1 Hydratation

Hydratation

Équation	
Mécanisme	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – Acide fort de base non nucléophile <i>Charge diluée</i> (APTS, H₂SO₄, H₃PO₄) Le catalyseur est utilisé en quantité stoechiométrique <i>Vitesse</i> – Mécanisme d'addition électrophile – <i>Régio</i>: Markovnikov – C=C porte un groupe donneur <i>attracteur</i> la réactivité augmente <i>diminue</i>

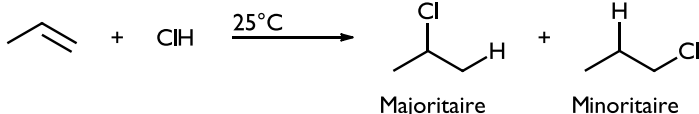
Réaction

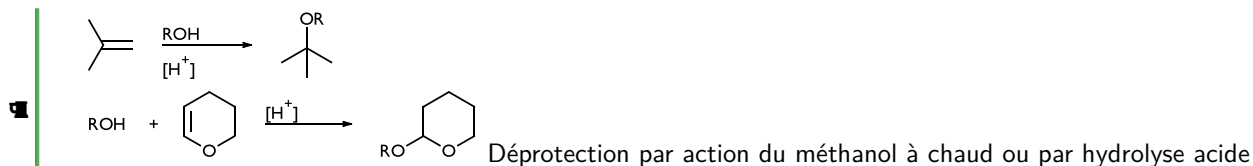
Régio: Règle de Markovnikov

Lors d'une addition électrophile d'un composé HZ sur un alcène, le produit majoritaire est celui qui est issu du carbocation le plus stable formé lors de la 1^{re} étape

⚠ C_3^+ est moins instable que C_1^+ d'où ET_3^e est moins instable que ET_1^e d'où $E_{pa3^e} < E_{pa1^e}$ d'où $k_3^e > k_1$

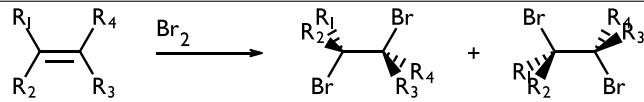
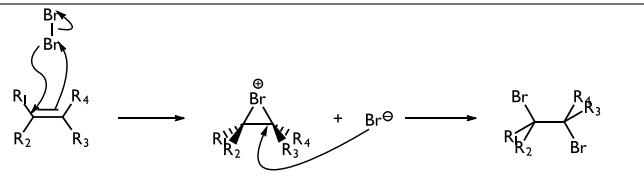
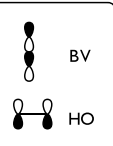
Hydrohalogénéation

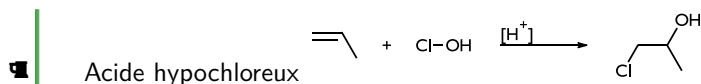
Équation	 <p style="text-align: center;">Majoritaire Minoritaire</p>
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – HCl et HBr s'additionnent en milieu polaire – <i>Régio</i>: Markovnikov



Parfois il y a migration d'un ion hydrure ou d'un anion alkyle \Rightarrow Transposition de Wagner-Meerwein

Halogénéation

Équation	
Mécanisme	 <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">  <p style="text-align: center;">BV HO</p> </div>
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – <i>S_{téréo}</i>: Anti – Cl_2, Br_2, ICl “ Avec ICl la réaction est régiosélective <i>Markovnikov</i>

**1.2 Hydroboration-oxydation**

Hydroboration-oxidation

Équation	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}]{1) \text{BH}_3, \text{THF}} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
Mécanisme	<p>A) Hydroboration: 3 $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \end{array} + \text{BH}_3 \longrightarrow \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{B} \\ \quad \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \end{array} \right)_3$</p> <p style="text-align: center;">Borane Trialkylborane</p> <p>B) $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{B} \\ \quad \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \end{array} \right)_3 + 3 \text{H}-\text{O}-\text{O}^\ominus + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3 \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R}_1 \end{array} + \text{B}(\text{OH})_4^\ominus + 2 \text{OH}^\ominus$</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin-top: 10px;"> <p>Oxydation-Hydrolyse</p> </div>
Notes	<ul style="list-style-type: none"> — <i>Régio</i>: Anti-Markovnikov : L'atome de bore <i>gros</i> se lie au C le moins encombré — <i>Stereo</i>: Addition concertée en syn — <i>Stereo</i>: L'oxydation-hydrolyse se déroule avec rétection de configuration — $pK_a(\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOO}^\ominus)=11.6$

Réaction

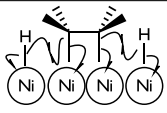
Autres réactifs

- Encombrés \Rightarrow Régiosélectivité E_x : *9-BBN*
- Chiraux \Rightarrow Stéréosélectivité

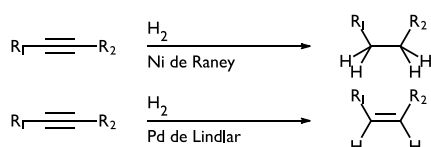
2 Réductions des alcènes

Hydrogénation des dérivés éthyléniques

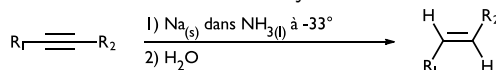
Réaction

Équation	$ \begin{array}{c} R_1 \quad R_4 \\ \diagdown \quad / \\ C=C \\ / \quad \diagdown \\ R_2 \quad R_3 \end{array} \xrightarrow[\text{Ni de Raney}]{H_2} \begin{array}{c} H \quad H \\ \quad \\ R_1-CH-CH-R_4 \\ \quad \\ R_2 \quad R_3 \end{array} $
Mécanisme	 <p>1 - Diffusion des réactants 2 - Adsorption Dissociative pour H 3 - Réactions entre espèces adsorbées 4 - Désorption des produits 5 - Diffusion</p>
Notes	<ul style="list-style-type: none"> — $S_{téréo}$: Syn — Plus la double liaison est encombrée moins l'alcène est réactif — Réaction très exothermique \Rightarrow Favorisée à température basse — Blocage cinétique à T ordinaire mais mauvais rendement à T élevée \Rightarrow Catalyse — Catalyse hétérogène : <ul style="list-style-type: none"> — Nickel de Raney <i>Alliage NiAl traité par la soude pour éliminer Al</i> — Nickel de Sabatier <i>Chauffage de $NiCO_3$: Monohydrogénation</i> — Métaux de transition Pt, Pd

La réaction se produit à la surface des sites actifs, le catalyseur doit être finement divisé et poreux pour avoir une surface massique élevée



Pd de Lindlar est un catalyseur de Pd désactivé, empoisonné par de l'acétate de plomb



Hydrogénation des autres liaisons multiples

Équation	$ \begin{array}{c} R_1 \\ \\ C=O \\ \\ R_2 \end{array} \xrightarrow[\text{Ni de Raney - } 100^\circ \text{ 5-30bar}]{H_2} \begin{array}{c} OH \\ \\ R_1-CH-CH_2 \\ \\ R_2 \end{array} $
Notes	<ul style="list-style-type: none"> — Le choix de la température et de la pression permettent de rendre la réaction chimiosélective $C=C$, $C=O$

Les dérivés benzéniques peuvent être réduits à 100bar avec Ni de Raney

Catalyse homogène

- Catalyse réalisée à $25^\circ C$ sous 1bar en solvant organique
- On utilise le complexe de Wilkinson : $RhCl(PPh)_3$
- Réaction chimiosélective : Pas de réaction sur $C=O$, $C=N$ et les cycles
- Sélectivité : $C=C$ la moins encombrée *polyènes*, alcynes en alcènes
- $S_{téréo}$: Addition en syn

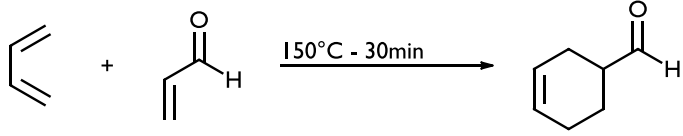
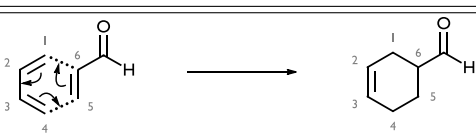
Stabilité des alcènes



La mesure d'enthalpies de formation de la réaction d'hydrogénation permet de classer la stabilité des alcènes

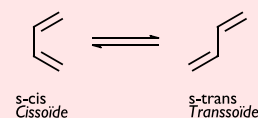
- Un alcène est d'autant plus stable que la liaison $C=C$ est plus substituée
- On obtient préférentiellement l'isomère dont les groupes volumineux sont éloignés
- Un composé éthylénique est d'autant plus stable qu'il est plus conjugué

Réaction de Diels-Alder

Équation	
Mécanisme	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – Peut être effectué en solvant peu ou apolaire “ Solvant eau et réactants peu solubles \Rightarrow Accélération <i>Regroupement</i> – ⚠ Le diène doit pouvoir être en conformation s-cis La barrière de passage de l'une à l'autre est faible 30 kJ.mol^{-1} Une configuration s-trans_{s-cis} ne réagit pas <i>réagit beaucoup</i> – Mécanisme concerté en une étape $\Rightarrow v = k[\text{dienophile}][\text{diene}]_{\text{Acte élémentaire}}$ – $S_{\text{téreo}}$: Addition supra-supra $[4s+2s] \Rightarrow$ Syn-addition

Réaction

s-cis_s comme simple est une conformation \neq configuration cis



⚠ Ne pas oublier que $s - trans \rightarrow s - cis$ et réagit aussi par Diels-Alder

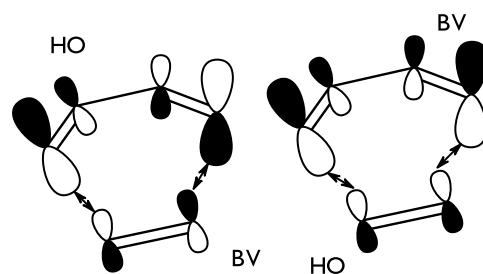
Caractère renversible

- Réaction exothermique diminuant le désordre $\Rightarrow \Delta_r H^\circ < 0$ et $\Delta_r S^\circ < 0 \Rightarrow \exists T_i, \Delta_r G^\circ = 0$
 \Rightarrow La **rétro Diels-Alder** est favorisée à **haute** température *Van't Hoff*

Propriétés

Interprétation orbitale

- Souvent sous contrôle cinétique \Rightarrow **Contrôle frontalier**
- L'interaction principale dépend des réactifs
- Recouvrement maximal \Rightarrow En phase = supra-supra

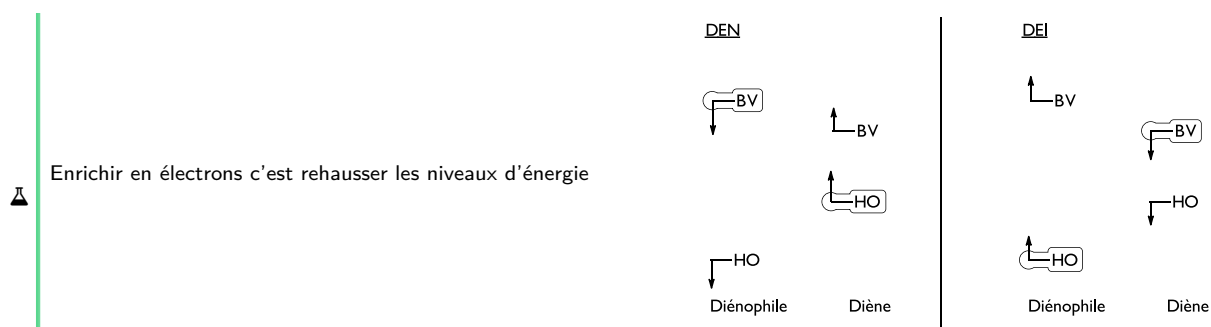


“ Ici en réalité la réaction du buta-1,3-diène sur lui-même est la plus favorable *HO plus haute et BV plus basse*

Règle d'Alder

La constante de vitesse d'une réaction de Diels-Alder croît si

	Demande électronique normale	Demande électronique indirecte _{rare}
L'un est enrichi en électrons	Diène	Diénophile
L'autre est appauvri en électrons	Diénophile	Diène



Catalyse

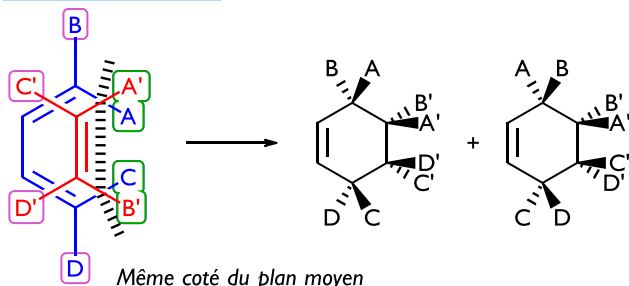
- Avec les diénophiles contenant une conjugaison $C=O \leftrightarrow C=C$
Il est possible de catalyser avec des acides de Lewis tel $AlCl_3$ ou $TiCl_4$
- Ils se fixent sur l'oxygène et permettent une activation électrophile du diénophile

Régiosélectivité

- Mécanisme concerté mais réaction non synchrone *Une liaison se forme avant l'autre*
- La liaison qui se forme le plus facilement et impose sa régiosélectivité relie les atomes ayant les coefficients dans les OF de l'interaction principale les plus gros

- Détermination du couple d'OF *Plus proches en énergie*
- Détermination de la première liaison formée *Plus gros coefficients en valeur absolue*

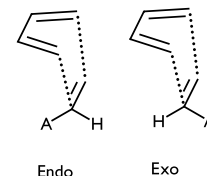
Séréoselectivité



– Pour déterminer la position du diénophile on utilise la **règle endo**

Sous contrôle cinétique les réactions de Diels-Alder conduisent au produit *endo*

Sous contrôle thermodynamique elles conduisent au produit *exo*



Si A possède des e^- π conjugués avec C=C

L'interaction principale est $HO_{Diène\ conjugué\ enrichi\ en\ e^-} \leftrightarrow BV_{Diénophile\ appauvri\ en\ e^-}$

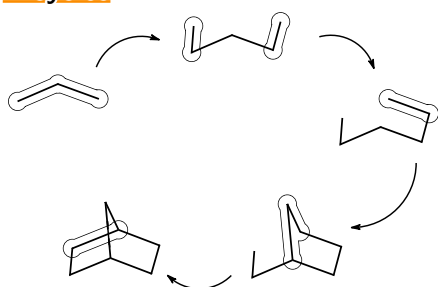
⚠ Lors de l'approche *endo*, il existe une interaction secondaire **en phase stabilisante** \Rightarrow Énergie d'activation plus faible

Si le diène ou le diénophile présente un C^* , l'un des deux diastéréoisomères *endo* est obtenu préférentiellement car les deux faces ne sont plus équivalentes *Approche favorisée*

En solvant H_2O , le rapport $\%_{endo}/\%_{exo}$ est augmenté à cause de la proximité des réactants *Plus d'interactions secondaires*

Propriétés

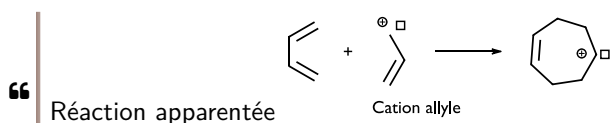
Bicycles



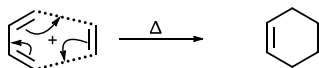
Nomenclature

- "bicyclo[*ponts*]*nC-ane*"
- La numérotation s'effectue d'une tête de pont à l'autre en passant toujours par le pont le plus long

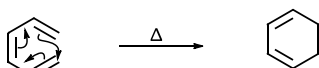
Méthode



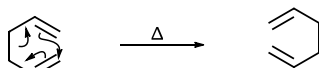
Cycloaddition



Réaction électrocyclique



Réarrangement sigmatropique



“

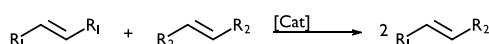
“

Métathèse

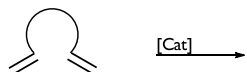
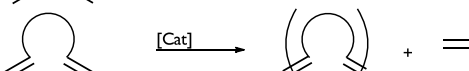
Équation	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – Réaction renversible réalisée sous contrôle thermodynamique – Réaction déplacée si l'un des produits est gazeux – On utilise des complexes du ruthénium avec un ligand carbène $[\text{Ru}]=\text{CHR}$

Réaction

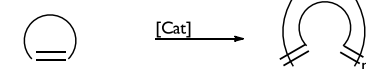
Métathèse croisée



Fermeture de cycle

Polymérisation
Diènes acycliques

Ouverture de cycle



La métathèse est un outil puissant pour la synthèse de macrocycles

Mécanisme

Succession de

- Cycloadditions $[2+2]$ *Coordination* \rightarrow *Couplage oxydant*
- Cycloréversion *Découplage réducteur* \rightarrow *dissociation*

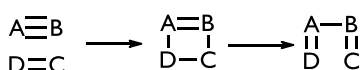
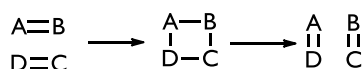
Le catalyseur $[\text{Rh}]=\text{CH}_2$ est obtenu à partir du précurseur en faisant une boucle

Propriétés

En l'absence de métal, les cycloadditions d'alcènes sont interdites par symétrie

L'interaction alcène/carbène est permise

Métathèse entre un alcène et un alcène possible

 \Rightarrow Formation d'un diène conjugué *Diels-Alder*

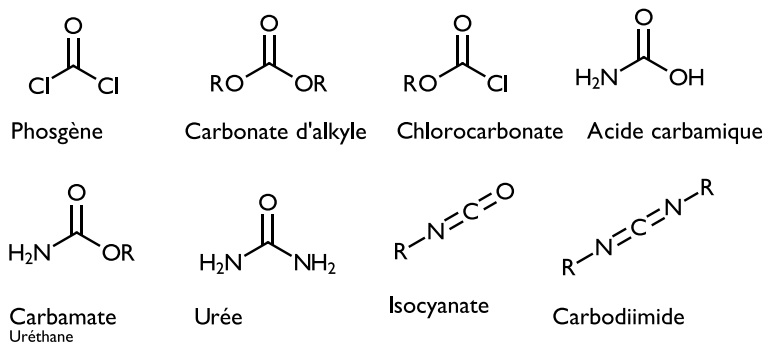
“

La métathèse entre 2 alcènes est possible avec un complexe métal-carbyne

Décompte électronique carbène

- Singulet : Neutre \Rightarrow Donne $2e^-$
- Triplet : Chargé 2^- \Rightarrow Donne $4e^-$





1 Isocyanates

Préparation par action de N_3^- sur un chlorure d'acyle avec départ de $\text{N}_{2(g)}$ et transposition

Action des nucléophiles

Équation	$\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O} + \text{H}-\text{Nu} \rightleftharpoons \text{R}-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{Nu}$
Mécanisme	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> – $E_{BV}(\text{C}=\text{O}) < E_{BV}(\text{C}=\text{N})$ donc $\text{C}=\text{O}$ plus électrophile que $\text{C}=\text{N}$ – E_x : OR^-, OH^-, NHR^- ou $\text{R}-\text{M}$ puis hydrolyse

Diisocyanate + Diol \rightarrow Polyuréthane

2 Urée

Action sur les dérivés d'acides

3 Carbodimides

Activation d'un acide carboxylique

Équation	
Notes	<ul style="list-style-type: none"> — Réactivité analogue à celle d'un anhydride



Action de H—Nu

1 Vitesse instantanée d'une réaction

1.1 Formulation des équations de vitesse

Définition

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

On en déduit :

$$r = -\frac{1}{\vartheta_i} \frac{d[A_i]}{dt} = \frac{1}{\vartheta'_i} \frac{d[A'_i]}{dt}$$

On néglige ici les intermédiaires et la variation de volume

- r , *rate* la vitesse de la réaction en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- V , le volume du réacteur ou de la phase où se déroule la réaction

- ϑ , les coefficients stœchiométriques
- $[A_i]$, les concentrations des réactifs

Définition

Vitesses d'apparition et de disparition

$$v = \epsilon \frac{d[A_i]}{dt}$$

$$r = \frac{1}{\vartheta'_i} v_f(B'_i) = \frac{1}{\vartheta_i} v_d(B_i)$$

- $\epsilon = -1$: Vitesse de **disparition**
- $\epsilon = 1$: Vitesse d'**apparition**
- On notera v_d ou v_f

2 Facteurs d'influence

Loi de vitesse expérimentale

LOI DE VITESSE EXPÉRIMENTALE

$$v = k \prod_{i=1}^n (A_i)^{\alpha_i}$$

L'ordre et la loi de vitesse d'une réaction peuvent changer au cours du temps

On distingue l'ordre **initial** de l'ordre **courant**

Si une telle réaction existe on dit que la réaction admet un ordre

Ordre	0	1	2
Unité	$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$	s^{-1}	$\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$

DEF: On appelle **molécularité** le nombre de molécules devant collisionner pour initier la réaction

- Une réaction obéit à la loi de Van't Hoff si pour les réactants $\alpha_i = \vartheta_i$
- Dans un acte élémentaire *L'équation reflète le déroulement microscopique* \Rightarrow Ordre partiel = ϑ
 \Rightarrow Un acte élémentaire obéit à la loi de Van't Hoff

Propriétés

- $\alpha_i > 0$: réactifs, catalyseurs, amorçeurs
- $\alpha_i < 0$: produits *en général*, inhibiteurs

Influence de la température

Dans la majorité des cas k augmente avec la température

LOI EMPIRIQUE D'ARRHÉNIUS

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$\ln(k)$ est une fonction affine de $\frac{1}{T}$

- E_a , l'énergie d'activation de la réaction J.mol^{-1}
- A est le facteur de fréquence

Catalyseur

DEF: Un catalyseur augmente la vitesse de la réaction et est entièrement régénéré

- Il peut être homogène *Mélangé aux réactifs*, hétérogène ou enzymatique

2.1 Résolution des équations de vitesse

Équation du type $v = k[A]^\alpha$

On résout : $-\frac{1}{\vartheta} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha$ On suppose $\vartheta = 1$

$$- \alpha = 0 \Rightarrow [A] = [A]_0 - kt$$

$$- \alpha = 1 \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

$$- \alpha \geq 2 \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -k[A]^\alpha \Leftrightarrow \frac{d[A]}{[A]^\alpha} = -k dt \Leftrightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]^\alpha} d[A] = \int_0^t -k dt$$

$$\Leftrightarrow \left[\frac{1}{(1-\alpha)[A]^{\alpha-1}} \right]_{[A]_0}^{[A]} = -kt \Leftrightarrow \frac{1}{[A]^{\alpha-1}} - \frac{1}{[A]_0^{\alpha-1}} = (\alpha-1)kt$$



Ne pas oublier les conditions initiales dans la résolution

3 Étude de la loi de vitesse d'une réaction

Temps de demi-réaction

DEF: Le **temps de demi-réaction** ($t_{\frac{1}{2}}$) est le temps au bout duquel $[A] = \frac{[A]_0}{2}$

- Pour un système d'ordre 1, la résolution montre que $t_{\frac{1}{2}}$ est indépendant de $[A]_0$
- Pour tout autre ordre la résolution montre que $t_{\frac{1}{2}}$ est proportionnel à $\frac{1}{[A]_0^{n-1}}$

Détermination de la loi de vitesse

$$r = -\frac{1}{\vartheta} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha \longrightarrow [A] = f(t)$$

– **Méthode intégrale**

Confrontation aux mesures :

- On formule des hypothèses sur l'ordre de la réaction et on vérifie la corrélation de la mesure avec l'expérience (*en se ramenant toujours à une étude de droite*)

– **Méthode différentielle**

On trace $\ln(r) = \ln(k) + \alpha \ln([A])$ on obtient une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\ln(k)$ si la vitesse admet un ordre \Rightarrow Utiliser Ordinateur

– **Méthode du temps de demi-réaction**

On mesure le temps de demi-réaction en changeant la concentration initiale

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\psi}{[A]_0^{\alpha-1}} \Rightarrow \ln(t_{\frac{1}{2}}) = \ln(\psi) + (1 - \alpha) \ln([A]_0)$$

$\ln(t_{\frac{1}{2}}) = f(\ln([A]_0))$ est une droite de pente $1 - \alpha$

– **Méthode des vitesses initiales**

On applique la méthode différentielle à la mesure de v_0 pour différents $[A]_0$ (par tangente ou mesure de concentration à petit intervalle de temps)

On peut alors déduire les ordres partiels puis k

– **Méthode de la dégénérescence de l'ordre OSTWALD**

Si $\frac{[A]_0}{\vartheta_A} \gg \frac{[B]_0}{\vartheta_B}$ on peut supposer la variation de $[A]$ comme négligeable et poser $k'_{app} = k[A]_0$

4 Cinétique formelle

Étude de $A+B \rightarrow$ Produits

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \text{ ne peut être intégré facilement}$$

- En introduisant l'avancement, l'équation devient $\frac{d\xi}{dt} = k(a - \xi)(b - \xi)$
- On intègre alors cette équation à variables t et ξ séparables

Réaction réversible $A \rightleftharpoons B$

$$-v_d(A) = -\frac{d[A]}{dt} = r_1 - r_{-1} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

– On introduit l'avancement et on intègre

– Pour $t \longrightarrow +\infty$ *Équilibre* $r_1 = r_{-1}$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = K_C$$

– K_C est la constante d'équilibre relative aux concentrations

Déterminer une loi de vitesse à partir du mécanisme

– **AECD** : L'étape cinétiquement déterminante impose sa vitesse

– **AEQS** : $\frac{d[I]}{dt} \approx 0$ pour les intermédiaires réactionnels

⚠ Étapes où

- I se consomme facilement k grand
- I se forme plus difficilement k négligeable

5 Réacteurs

Démo

- Comme $dn_i = \vartheta_i d\xi_i$ on a $r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\vartheta_i V} \frac{dn_i}{dt}$
- Dans le RPAC, la composition est uniforme à tout instant

$$\frac{dn_i}{dt} = F_{ei} + \vartheta_i V r - F_{si}$$

$$\begin{aligned} r &= -\frac{1}{\vartheta_i V} (F_{ei} - F_{si}) \\ &= -\frac{1}{\vartheta_i V} (Q_{ei} \times [i]_e - Q_{si} \times [i]_s) \end{aligned}$$

- On définit le temps de passage comme $\tau = \frac{V}{Q_e}$

- F est le débit molaire

▲ Contenu à t : Ce qui rentre - Ce qui sort + Ce qui est formé
 $\Rightarrow dn_i = F_{ei} dt + \vartheta_i V r dt - F_{si} dt$

- En régime permanent $\frac{dn_i}{dt} = 0$
- Q est le débit volumique
- La relation se factorise par Q_i si $Q_{ei} = Q_{si}$

1 Courbes courant-potentiel

Définition

DEF: Une réaction électrochimique est la réaction d'échange d'électrons entre le conducteur électronique et un couple rédox de l'électrode

Démonstration

Soit une solution électrolytique contenant O_x uniquement

Réduction : $\alpha O_x + \vartheta_e e^- \longrightarrow \beta R_{ed} \Rightarrow \text{Electrode} = \text{Cathode}$

$$- v_{R_{ed}} = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\beta S} \frac{dn_{R_{ed}}}{dt} = - \frac{1}{\alpha S} \frac{dn_{O_x}}{dt} = - \frac{1}{\vartheta_e S} \frac{dn_{e^-}}{dt}$$

$$- \text{Or } dq = \mathcal{F} dn_{e^-}$$

$$\text{D'où } v_{R_{ed}} = - \frac{1}{\vartheta_e \mathcal{F} S} \frac{dq}{dt} = - \frac{1}{\vartheta_e \mathcal{F} S} i_c = - \frac{1}{\vartheta_e \mathcal{F}} j_c$$

i_c et j_c sont des grandeurs négatives

Vitesse d'oxydation ou de réduction $\propto j_i$

Soit une solution électrolytique contenant R_{ed} uniquement

Oxydation : $\beta R_{ed} \longrightarrow \alpha O_x + \vartheta_e e^- \Rightarrow \text{Electrode} = \text{Anode}$

$$- v_{O_x} = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\beta S} \frac{dn_{O_x}}{dt} = - \frac{1}{\alpha S} \frac{dn_{R_{ed}}}{dt} = \frac{1}{\vartheta_e S} \frac{dn_{e^-}}{dt}$$

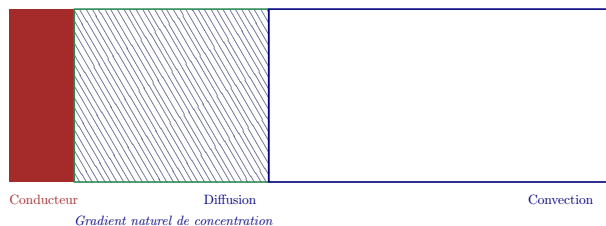
$$- \text{Or } dq = \mathcal{F} dn_{e^-}$$

$$\text{D'où } v_{O_x} = \frac{1}{\vartheta_e \mathcal{F} S} \frac{dq}{dt} = \frac{1}{\vartheta_e \mathcal{F} S} i_a = \frac{1}{\vartheta_e \mathcal{F}} j_a$$

i_a et j_a sont des grandeurs positives

Mécanisme des réactions chimiques

- Transport vers le conducteur
 - Migration *Champ électrique*
 - Convection *Gradient de pression*
 - Diffusion *Gradient de concentration*
- Adsorption
- Transfert électronique
- Désorption
- Diffusion vers le coeur



Propriétés

On ajoute souvent un électrolyte support \Rightarrow Migration négligeable *Convection nulle au voisinage de la surface : Diffusion pure*

- Si la vitesse d'échange est très grande devant la vitesse de diffusion \Rightarrow Régime pur de diffusion

Polarisation d'une électrode

- À l'équilibre, la formule de Nernst donne le potentiel thermodynamique E_{th}
- En présence d'un courant, l'électrode se polarise

$$\eta(i) = E(i) - E_{th}$$

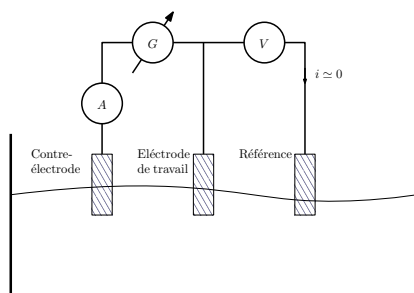
— $\eta(i)$ est la surtension

Transformation	Electrode	i_j	η
Oxydation	Anode	Positif	Positif Surtension anodique
Réduction	Cathode	Négatif	Négative Surtension cathodique

- Le tracé des courbes $i = f(E)$, $j = f(E)$ *Intensité-Densité de courant potentiel* ou $E = f(i)$ *Polarisation* permet d'étudier l'influence du potentiel sur la vitesse de la réaction

💡 Les courbes "densité potentiel" permettent d'être indépendant de la surface

Propriétés

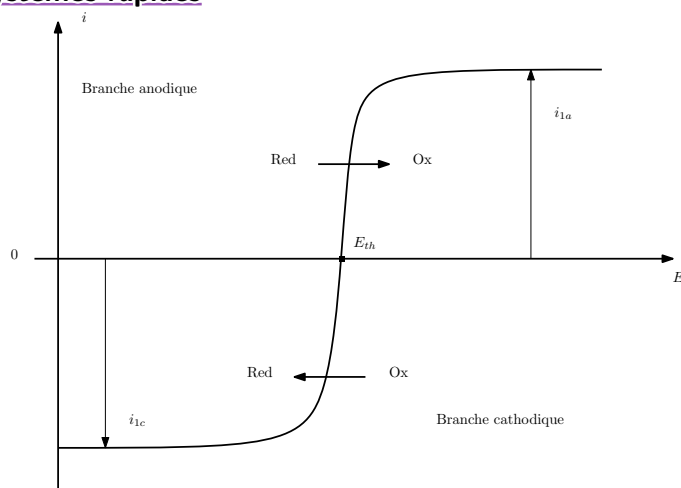


Potentiostat *Montage à trois électrodes*

- Le voltmètre est de grande impédance

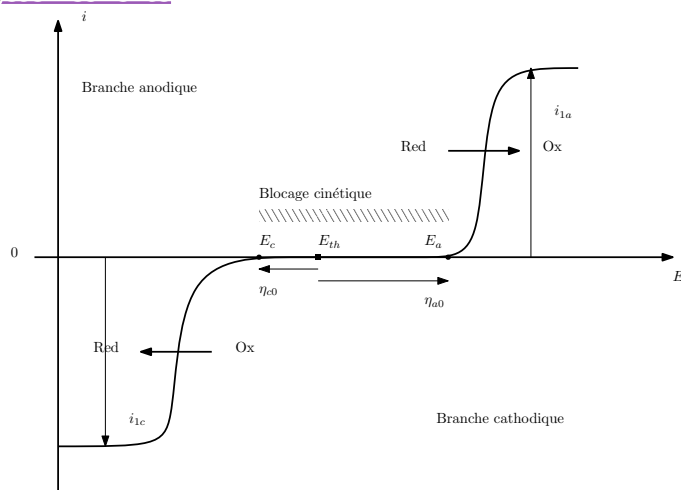
⚠ E est parfois donné par rapport à l'ECS

Systèmes rapides



DEF: Valeurs importantes de E dès que $i \neq 0$
 La pente est grande
 – Structure de O_x et R_{ed} proches

Systèmes lents



DEF: η_{a0} surtension à vide anodique
 DEF: E_a potentiel de décharge anodique
 – Structure de O_x et R_{ed} éloignées *Ruptures*

⚠ Si aucune valeur de i est donnée η sont données à vide



Intersection des asymptotes sur un diagramme $\eta = f(\log(i))$ donne i^0 Courant d'échange

Limitation par la diffusion

- Loi de Fick : $J_{R_{ed}}(x) = -D_{R_{ed}} \frac{dC_{R_{ed}}(x)}{dx} = -D_{R_{ed}} \frac{[R_{ed}]_s}{\delta_{R_{ed}}} = \frac{i}{\vartheta_e \mathcal{F} S}$
- ⇒ A une distance $> \delta_{R_{ed}}$, le courant est constant = Courant limite de diffusion
- On note $i_{1a} = k_{R_{ed}}[R_{ed}]_s$
- De même $i_{1c} = -k_{O_x}[O_x]_s$

- ⚠ Pas de limitation du courant par diffusion si
- L'espèce consommée est le métal
 - L'espèce consommée est le solvant
 - L'espèce consommée est un soluté en concentration très élevée *palier jamais atteint*

💡 Si seule l'une des deux espèces est présente, le potentiel de Nernst n'est pas défini
 On considérera qu'il est proche de E°

💡 Si le couple met en jeu des échanges de protons \Rightarrow Potentiel standard apparent

Mur du solvant

- La diffusion de l'eau vers le solvant n'est jamais l'ECD, le courant peut atteindre des valeurs très importantes
 - “ Les courbes de l'eau définissent le domaine d'inertie électrochimique où le solvant peut être utilisé sans être oxydé ou réduit
 - “ — O_2/H_2O est toujours un couple lent
 - “ — H_2O/H_2 peut être un couple rapide avec du platine *En fonction du métal et du pH*
- On ne peut observer l'oxydation *réduction* d'une espèce dont la courbe intensité potentiel se situerait à des potentiels plus élevés *faibles* que ceux de la partie anodique *Cathodique* de l'eau
 \Rightarrow Ces courbes sont derrière le mur du solvant
- ⚡ SO_4^{2-} est souvent utilisé comme contre-ion car il est électro-inactif dans l'eau

Diagramme réel

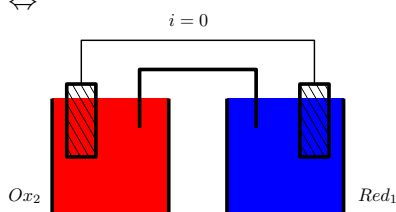
- **Additivité** : L'intensité globale est la somme des intensités des différents couples
 - ⚡ La quantité d'électrons libérés est la somme des quantités libérées par chaque réaction
- **Cinétiquement** le réducteur *l'oxydant* le plus fort est celui qui possède le potentiel de décharge anodique *cathodique* le plus bas *élevé*
- **Thermodynamiquement** le réducteur *l'oxydant* le plus fort est celui qui possède le potentiel de Nernst anodique *cathodique* le plus bas *élevé*

2 Potentiel mixte

Potentiel mixte

- Si la thermodynamique conclut que la réaction n'est pas spontanée elle ne se fera pas
- Si elle est possible l'étude des courbes courant potentiel donne des informations sur la cinétique
- On laisse le conducteur métallique à l'abandon dans une solution

\Leftrightarrow



— Le point de fonctionnement vérifie $\begin{cases} E_m = E_c = E_a \\ i_c = -i_a \end{cases}$

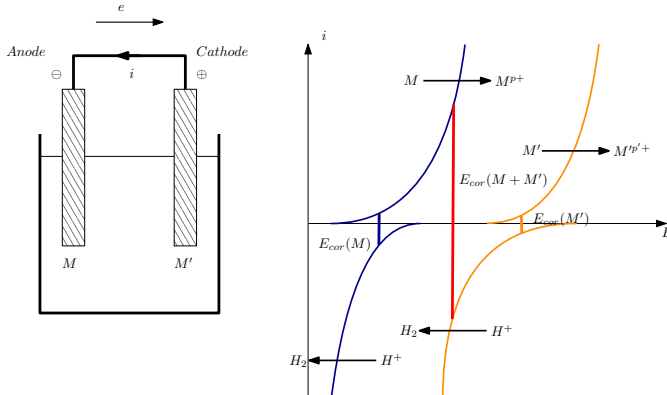
$$— v = \frac{i}{\vartheta_e \mathcal{F} S} \Rightarrow$$

1. i_a grand \Rightarrow Grande vitesse
2. i_a petit \Rightarrow Petite vitesse
3. $i_a = 0 \Rightarrow$ Blocage cinétique

DEF: Un métal est d'autant plus **noble** que son potentiel de corrosion dans un milieu est élevé

💡 En l'absence d'indications $E_{cor} \approx E^\circ(M^{x+}/M_{(s)})$

Protection cathodique par anode sacrificielle



- M' est plus noble que M
- En présence de M , la réaction se produisant est la corrosion de M
- En M' il n'y a que la réduction de $H^+ \Rightarrow M'$ est protégé

Quand deux pièces métalliques de nature différente sont mises en contact, la vitesse de corrosion du métal le moins noble est fortement augmentée et celle du métal le plus noble est fortement diminuée



- Même couple de part et d'autre d'une vague $\Rightarrow E_{th}$
- Couple différent de part et d'autre d'une vague $\Rightarrow E_m$

Tracé approximatif des diagrammes intensité potentiel

- On classe les espèces présentes sur un axe en E°
- On trace les courbes individuelles d'oxydation et de réduction
- On somme ces courbes Δ En faisant attention aux murs

3 Corrosion

- Corrosion uniforme : Un métal seul est en contact avec une solution corrosive
- Corrosion galvanique : Deux métaux sont en contact avec le milieu \Rightarrow Le moins noble est corrodé

Vitesse d'usure dans le cas de la corrosion uniforme

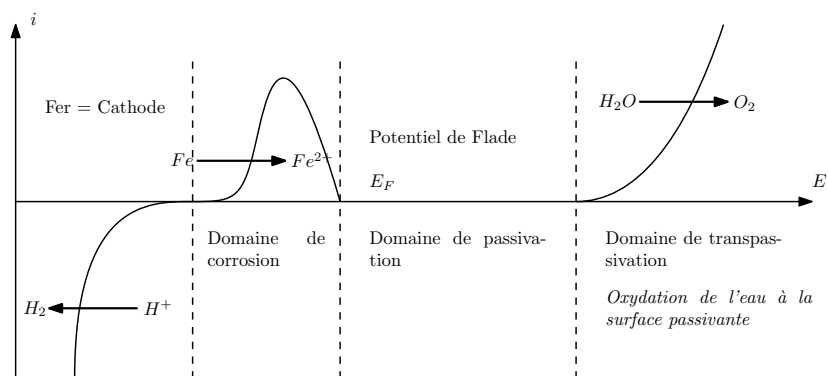
$$\begin{aligned}
 - dq &= i_{cor} dt = dn_{e^-} \mathcal{F} \\
 - dn &= \frac{dn_{e^-}}{\vartheta_e} = \frac{i_{cor} dt}{\vartheta_e \mathcal{F}} \\
 - dV &= \frac{dn M(M)}{\rho(M)} = S de \\
 - \Rightarrow v_{cor} &= \frac{de}{dt} = \frac{i_{cor} M(M)}{\vartheta_e \mathcal{F} S \rho(M)}
 \end{aligned}$$

Aération différentielle

Lorsqu'un métal plonge dans une solution présentant des différences de concentration d'une espèce oxydante $E_x : O_2$, il y a une corrosion du métal dans la zone en contact avec la solution la moins riche en oxydant

⚠ $E_{O_2/H_2O}(T) = E^\circ_{O_2/H_2O}(T) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[O_2]}{C^\circ} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} pH \Rightarrow \oplus$ du côté où $[O_2]$ est la plus grande

Phénomène de passivation



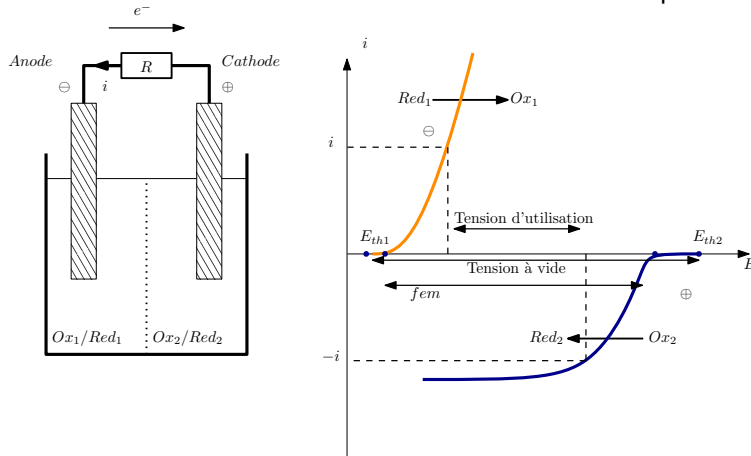


Oxydant A^{DO+} | Oxydation $A^{DO\uparrow}$
 Réducteur A^{DO-} | Réduction $A^{DO\downarrow}$

	Anode	Cathode
Pile	\ominus	\oplus
Électrolyseur	\oplus	\ominus

1 Pile

DEF: La réaction de fonctionnement est la réaction spontanée entre les deux couples en présence



- $U = \Delta E_{\text{utilisation}} - ri$
- \triangle Courbes instantanées
 \Rightarrow Se déplacent avec le temps
- \triangle E_{th} varie au cours du temps

Propriétés

Il faut raisonner sur les intensités et pas sur les densités de courant car a priori les surfaces de l'anode et de la cathode sont différentes

\Rightarrow On fait l'hypothèse que les surfaces sont identiques



Bon générateur

- fem élevée O_{xydant} et $réducteur$ fort
- Limiter les surtensions seuil $_{\text{Systèmes rapides ou catalyseurs}}$
- Concentrations élevées
- Résistance interne faible

Propriétés

2 Électrolyses

DEF: En imposant un courant opposé à celui de la pile, on force le système à évoluer dans le sens opposé au sens spontané

Définition

- $\begin{cases} O_{x1} + \vartheta_e e^- = R_{ed1} \\ O_{x2} + \vartheta_e e^- = R_{ed2} \end{cases} \Rightarrow O_{x1} + R_{ed2} = R_{ed1} + O_{x2}$
- $\Delta_r G_R = \vartheta_e \mathcal{F} (E_{th2} - E_{th1}) > 0 \Rightarrow dG_{T,P} = \vartheta_e \mathcal{F} (E_{th2} - E_{th1}) d\xi$
- Le travail mis en jeu est $\delta W' = U i dt = U \vartheta_e \mathcal{F} d\xi$
- Second principe $\Rightarrow dG_{T,P} \leq \delta W'$ soit $E_{th2} - E_{th1} > U$ *Condition nécessaire de réduction*

“ $E_{th} \approx E^\circ \approx E_{app}^\circ$ *Mieux*

⚠ Pour les systèmes lents, les prévisions thermodynamiques peuvent être remises en question par la cinétique

L'électrolyse peut être effectuée de deux manières

1. Intensité imposée : $i = i_a = -i_c$
 2. Différence de potentiel imposée : $\begin{cases} i_a = -i_c \\ E_{a(i)} - E_{c(i)} = U \end{cases}$
- $U_{min} = (E_{tha} - E_{thc}) + (\eta_{a(0)} - \eta_{c(0)})$
 - $U = E_{a(i)} - E_{c(i)} + Ri = (E_{tha} - E_{thc}) + (\eta_{a(i)} - \eta_{c(i)}) + Ri$

Facteurs diminuant la résistance interne

- Concentration élevée des ions *Plus conducteur*
- Température élevée *Conductivité élevée*
- Distance anode-cathode faible
- Choix particulier du matériau et des dimensions du diaphragme

Rendement faradique

- En augmentant progressivement la tension aux bornes de l'électrolyseur à partir de la tension seuil, on lit qu'elle est l'oxydation la plus facile et la réduction la plus facile

⚠ Il se peut que plusieurs réactions d'oxydation de réduction puissent se produire simultanément *Génant*

$$\rho_F = \frac{i_{utile}}{i_{total}} \quad \left| \quad - \rho_F \text{ est le rendement faradique} \right.$$

“ Les réactions parasites sont souvent l'un des couples de l'eau

- $n_{e^- \text{ utile}} = \frac{q_{utile}}{\mathcal{F}} = \frac{i_{utile} t}{\mathcal{F}} = \rho_F \frac{it}{\mathcal{F}}$
- Or $\frac{n_{produit}}{\vartheta_{produit}} = \frac{n_{e^- \text{ utile}}}{\vartheta_{e^-}} \Rightarrow n_{produit} = \frac{\vartheta_{produit}}{\vartheta_{e^-}} \rho_F \frac{it}{\mathcal{F}}$

L'énergie électrique dépensée est alors $W' = U it$

$$\rho_F = \frac{i_{utile}}{i} = \frac{n_{réel}}{n_{théorique}} \quad \left| \quad \text{Théoriquement } \rho_F = 1 \right.$$

1 Théorie

$$dG = -SdT + VdP - \sum_{\text{reac}} \mathcal{A}_i d\xi_i$$

$$T\delta\mathcal{S}_c = \sum_{\text{reac}} \mathcal{A}_i d\xi_i$$

$$\sum_{\text{reac}} \mathcal{A}_i d\xi_i = 0, \forall d\xi_i$$

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + VdP - \sum_j \mu_j dn_j \\ \text{Or } \sum_j \mu_j dn_j &= \sum_{\text{reac}} \mu_j \left(\sum_i \vartheta_{j,i} d\xi_i \right) = \\ \sum_{\text{reac}} \left(\sum_j \vartheta_{j,i} \mu_j \right) d\xi_i &= - \sum_{\text{reac}} \mathcal{A}_i d\xi_i \end{aligned}$$

$$- \Rightarrow \delta\mathcal{S}_c > 0 \Leftrightarrow \sum_{\text{reac}} \mathcal{A}_i d\xi_i > 0$$

Condition d'évolution spontanée

⚠ On n'impose pas d'avoir $\mathcal{A}_1 d\xi_1 > 0$ et $\mathcal{A}_2 d\xi_2 > 0$

- A l'équilibre $\mathcal{A}_i = 0, \forall i$
 \Rightarrow On peut écrire la RGW pour chaque équilibre

- A l'équilibre, le potentiel de tout constituant i à la même valeur dans toutes les phases en équilibre

$$\triangle \quad i_{(k)} \rightleftharpoons i_{(k')} : \mathcal{A}_i = \mu_{i_{(k)}} - \mu_{i_{(k')}} = 0 \Leftrightarrow \mu_{i_{(k)}} = \mu_{i_{(k')}}$$

Propriétés

2 Équilibres chimiques

Raisonnement à plusieurs équilibres

1. Les équilibres sont ils simultanés

Équilibre	Homogène	Hétérogène	Autre cas
		$\begin{cases} Q_{r1} = Q_{r2} \\ K_1^\circ(T) \neq K_2^\circ(T) \end{cases}$	
	Simultanés	Successifs	On ne sait pas

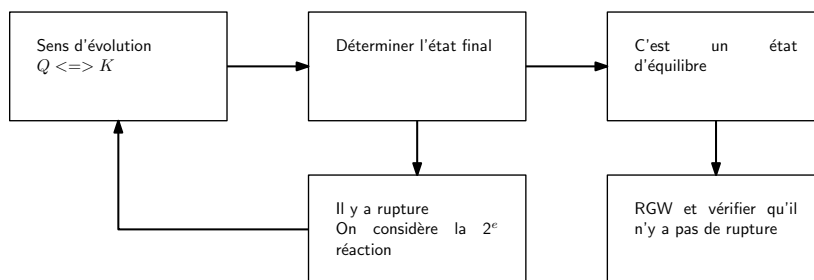
- Équilibres simultanés

⚠ Un seul tableau d'avancement avec toutes les espèces
 Écrire les RGW et déterminer les ξ_i

- Équilibres successifs

1. Analyser l'état initial pour déterminer le premier équilibre

Méthode



2.

– Cas où on ne sait pas

1. Faire une hypothèse *Équilibres simultanés - Un seul équilibre - Aucun équilibre*
2. Vérifier que le résultat ne donne pas d'incohérences

1 Choix de la température et de la pression

Influence de la température

On utilise la formule de Van't Hoff

Propriétés

			Favorisée thermodynamiquement	Favorisée cinétiquement
Athermique	$\Delta_r \mathcal{H}^\circ = 0$	$K = f(T)$	\emptyset	T élevée
Endothermique	$\Delta_r \mathcal{H}^\circ > 0$	$K = f \uparrow (T)$	T élevée	T élevée
Exothermique	$\Delta_r \mathcal{H}^\circ < 0$	$K = f \downarrow (T)$	T faible	T élevée \Rightarrow Compromis ou catalyseur

Influence de la pression

Propriétés

$K^\circ = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-\sum \nu_{gaz}} f(n_{i0}, \xi_{eq})$	$\sum \nu_{gaz}$	$\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-\sum \nu_{gaz}}$	ξ_{eq}	Favorisée
	$= 0$		Indépendant de P	\emptyset
	< 0	$\uparrow (P)$	$\uparrow (P)$	Pression élevée
	> 0	$\downarrow (P)$	$\downarrow (P)$	Pression faible

2 Choix des proportions initiales

Gaz

Il faut partir de réactifs en proportions stoechiométriques

Propriétés

- $\alpha A + \beta B = \gamma C$ avec $K^\circ = \frac{x_c^\gamma}{x_a^\alpha x_b^\beta} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\alpha+\beta-\gamma}$
- Différentielle logarithmique : $0 = \gamma \frac{dx_c}{x_c} - \alpha \frac{dx_a}{x_a} - \beta \frac{dx_b}{x_b}$ or $\begin{cases} x_a + x_b + x_c = 1 \\ x_c \text{ maximale} \Rightarrow dx_c = 0 \end{cases}$ d'où $\frac{x_a}{\alpha} = \frac{x_b}{\beta}$
- $\frac{n_a - \alpha \xi}{\alpha n_{gaz}} = \frac{n_b - \beta \xi}{\beta n_{gaz}}$ d'où $\frac{n_a}{\alpha} = \frac{n_b}{\beta} \Rightarrow$ Proportions stoechiométriques

Mélange liquide idéal

Propriétés

- Il faut introduire un réactif en grand excès
 ▲ RGW en introduisant λ fois plus d'un réactif que de l'autre
 ▲ On détermine $\alpha_{eq} = f(\lambda)$
- On peut aussi éliminer un produit formé du milieu E_x : Distillation

3 Déplacement d'équilibre

État initial → État perturbé juste avant évolution → Etat final

On exprime Q_{rEP} , quotient réactionnel dans l'état perturbé, et on le compare à $K^\circ(T)$

Propriétés

Introduction	T	P	Composition	V	Évolution dans le sens
Van't Hoff	↗	→	→		Endothermique
Le Chatelier	→	↗	→		↘ gaz
Composé pur		→	↗		∅
Actif gazeux	→		↗	→	↘ gaz
	→	→	↗		Pas d'information
Inerte gazeux	→		↗	→	∅
	→	→	↗		↗ gaz
Soluté actif	→		↗	→	↘ soluté
Soluté inerte	→		↗	→	∅
Solvant	→				↗ soluté

Théorème

Loi de Van't Hoff

Une augmentation de température à pression et composition constantes à partir d'un état d'équilibre, entraîne une évolution de la réaction dans le sens endothermique

- Dans l'état perturbé $Q_{rEP} = Q_{rEI} = K^\circ(T)$ et $T' > T$, on applique la formule de Van't Hoff
- $\Delta_r H^\circ > 0$ Endothermique dans le sens \rightarrow : $K^\circ(T') > K^\circ(T) = Q_{rEP} \Rightarrow$ Évolution dans le sens \rightarrow Endothermique
 - $\Delta_r H^\circ < 0$ Exothermique dans le sens \rightarrow : $K^\circ(T') < K^\circ(T) = Q_{rEP} \Rightarrow$ Évolution dans le sens \leftarrow Endothermique
 - $\Delta_r H^\circ = 0$ Athermique : $K^\circ(T') = K^\circ(T) = Q_{rEP} \Rightarrow$ Pas d'évolution

Théorème

Loi de Le Châtelier

Une augmentation de pression à température et composition constantes, à partir d'un état d'équilibre entraîne une évolution de la réaction dans le sens de diminution de la quantité de matière gazeuse $\sum \nu_i < 0$

On néglige l'influence de la pression sur les réactions ne faisant pas intervenir de gaz

- $K^\circ = \left(\prod_{gaz} x_i^{\nu_i} \right) \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{\sum \nu_i}$ Dans l'état perturbé $P' > P$, $\left(\prod_{gaz} x_i^{\nu_i} \right) \left(\frac{P'}{P^\circ} \right)^{\sum \nu_i}$
- $\sum_{gaz} \nu_i > 0 \Rightarrow Q_{rEP} > K^\circ \Rightarrow$ Évolution spontanée dans le sens \leftarrow
 - $\sum_{gaz} \nu_i < 0 \Rightarrow Q_{rEP} < K^\circ \Rightarrow$ Évolution spontanée dans le sens \rightarrow
 - $\sum_{gaz} \nu_i = 0 \Rightarrow Q_{rEP} = K^\circ \Rightarrow$ La pression n'est pas facteur d'équilibre

Théorème

Introduction d'un constituant pur

L'introduction d'un solide_{liquide} pur à partir d'un état d'équilibre à température constante n'entraîne aucune évolution du système

- Dans l'état perturbé, l'activité du constituant pur est égale à 1 $\Rightarrow Q_{rEP} = Q_{rEI} = K^\circ \Rightarrow$ Pas d'évolution

Introduction d'un composé actif gazeux à T et V constants

L'introduction d'un constituant actif gazeux à température et volume constants à partir d'un état d'équilibre entraîne une évolution de la réaction dans le sens de la consommation du composé gazeux introduit

Seule activité modifiée $a_g = \frac{(n_g + n)RT}{VP^\circ} > a_{k0}$

$$K^\circ(T) = \left(\prod_{gaz} n_i^{\vartheta_i} \right) \left(\frac{RT}{VP^\circ} \right)$$

- g est un produit $\Rightarrow \vartheta_g > 0 \Rightarrow Q_{rEP} > K^\circ(T) \Rightarrow$ Évolution dans le sens \leftarrow
- g est un réactif $\Rightarrow \vartheta_g < 0 \Rightarrow Q_{rEP} < K^\circ(T) \Rightarrow$ Évolution dans le sens \rightarrow

$$\sum_{gaz} \vartheta_i \text{ et } Q_{rEP} = \left(\frac{n_g + n}{n_g} \right) K^\circ(T)$$

Si V n'est pas constant, la loi n'est pas générale

66

A T et P constants on ne peut rien dire pour un composé actif gazeux

Introduction d'un gaz inerte à T et V constants

L'introduction d'un gaz inerte à température et volume constants à partir d'un état d'équilibre n'entraîne aucune évolution du système

L'activité du gaz inerte n'apparaît pas dans $Q_{rEP} \Rightarrow Q_{rEP} = Q_{rEI} = K^\circ(T) \Rightarrow$ Pas d'évolution

Introduction d'un gaz inerte à T et P constants

L'introduction d'un gaz inerte à température et pression constantes à partir d'un état d'équilibre entraîne une évolution de la réaction dans le sens d'une augmentation de la quantité de matière gazeuse

$$K^\circ(T) = \left(\prod_{gaz} n_i^{\vartheta_i} \right) \left(\frac{P}{n_{t gaz} P^\circ} \right)^{\sum_{gaz} \vartheta_i} \quad \text{Seule la quantité totale de gaz est modifiée : } \frac{Q_{rEP}}{Q_{rEI}} = \left(\frac{n_{t gaz}}{(n_{t gaz} + n)P^\circ} \right)^{\sum_{gaz} \vartheta_i}$$

$$- \sum_{gaz} > 0 \Rightarrow Q_{rEP} < K^\circ(T) \Rightarrow \text{Évolution spontanée dans le sens } \rightarrow$$

$$- \sum_{gaz} < 0 \Rightarrow Q_{rEP} > K^\circ(T) \Rightarrow \text{Évolution spontanée dans le sens } \leftarrow$$

Loi de modération - Introduction d'un soluté actif à T et V constants

L'introduction d'un soluté actif à T et V constants à partir d'un équilibre entraîne une évolution de la réaction dans le sens de la consommation du soluté introduit

$$K^\circ(T) = \left(\prod_{solute} n_i^{\vartheta_i} \right) \frac{1}{(VC^\circ)^{\sum_{solute} \vartheta_i}} \text{ et } \frac{Q_{rEP}}{K^\circ(T)} = \left(\frac{n_k + n}{n_k} \right)^{\vartheta_k}$$

- k est produit $\Rightarrow \vartheta_k > 0$ d'où $Q_{rEP} > K^\circ(T) \Rightarrow$ Évolution dans le sens \leftarrow
- k est réactif $\Rightarrow \vartheta_k < 0$ d'où $Q_{rEP} < K^\circ(T) \Rightarrow$ Évolution dans le sens \rightarrow

Si V n'est pas constant, la loi n'est pas générale

Introduction d'un soluté inerte à T et V constants

L'introduction d'un soluté inerte à température et volume constants à partir d'un état d'équilibre n'entraîne aucune évolution du système

Activités inchangées $\Rightarrow Q_{rEP} = Q_{rEO} = K^\circ(T) \Rightarrow$ Pas d'évolution

Introduction de solvant à T constante

L'introduction de solvant à température constante à partir d'un état d'équilibre entraîne une évolution de la réaction dans le sens d'une augmentation de la quantité de matière des solutés $\sum_{solute} \vartheta_i > 0$

$$K^\circ(T) = \left(\prod_{solute} n_i^{\vartheta_i} \right) \frac{1}{(VC^\circ)^{\sum_{solute} \vartheta_i}} \text{ et } \frac{Q_{rEP}}{K^\circ(T)} = \left(\frac{V}{V'} \right)^{\sum_{solute} \vartheta_i}$$

Δ

- $\sum_{solute} \vartheta_i > 0 \Rightarrow Q_{rEP} < K^\circ(T) \Rightarrow$ Évolution spontanée dans le sens \rightarrow
- $\sum_{solute} \vartheta_i < 0 \Rightarrow Q_{rEP} > K^\circ(T) \Rightarrow$ Évolution spontanée dans le sens \leftarrow
- $\sum_{solute} \vartheta_i = 0 \Rightarrow Q_{rEP} = K^\circ(T) \Rightarrow$ Pas d'évolution

4 Optimisation industrielle

Étude d'un procédé

- $\Delta_r \mathcal{H}^\circ \Rightarrow$ Endo/Exothermique
- $\Delta_r \mathcal{S}^\circ$ S'intuit avec le signe $\sum_{gaz} \vartheta_i$
- $\Delta_r \mathcal{G}^\circ$ Approximation d'Ellingham
- Température d'inversion $\Delta_r \mathcal{G} = 0 \Leftrightarrow T_i = \frac{\Delta_r \mathcal{H}^\circ}{\Delta_r \mathcal{S}^\circ}$
- $K^\circ(T)$ et influence de P et T sur sa valeur

Minimiser une réaction parasite

- Choix de P et T *Contrôle thermodynamique*
- Catalyseur augmentant fortement la vitesse d'une seule réaction *Contrôle cinétique*

1 Généralités

Outils

- Fractions molaires *massiques* de chaque constituant dans chaque phase $x_i^{(\varphi)}$ $w_i^{(\varphi)}$
- Composition molaire *massique* globale en constituant A : $X_A = \frac{n_A}{n_{tot}}$
- ⚠ Dans le cas d'un système monophasé $X_B = x_B$

Relations indépendantes : RGW et $\sum_{\varphi} x_i = 1$ dans chaque phase

- Les diagrammes binaires sont obtenus grâce à l'étude de réseaux de courbes d'analyse
- ⚠ La solidification est exothermique \Rightarrow La diminution de température est atténuée
- ⚠ Apparition du solide \Rightarrow Rupture de pente
- ⚠ Calcul : RGW de l'équilibre d'un constituant dans les deux phases et on applique Van't Hoff dans l'approximation d'Ellingham

Courbes

1. **Liquidus** : Composition de la phase liquide à une température pour un équilibre solide-liquide
Métallurgistes : Ensemble des points de début de solidification
2. **Solidus** : Composition de la phase solide à une température pour un équilibre solide-liquide
Métallurgistes : Ensemble des points de fin de solidification

Pour déterminer la composition d'un domaine on regarde les espèces et domaines au bout d'une horizontale traversant le domaine

Déterminer les quantités de matières \Rightarrow Théorème des moments

Théorème des moments

$$(X_B - x_B^s)n^s + (X_B - x_B^l)n^l$$

- Ou géométriquement $MSn_s = MLn_l$
- Existe aussi avec les fractions massiques et les masses

$$\begin{cases} n_B = X_B n_t \\ n_B = n_B^l + n_B^s \end{cases} \quad \text{d'où } X_B(n_l + n_s) = x_B^l n_l + x_B^s n_s$$

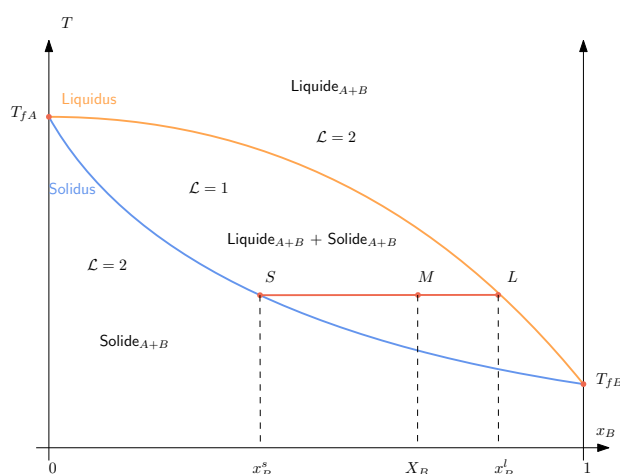
- Connaissant $n_t = n_{Ai} + n_{Bi}$ on peut alors calculer n_l et n_s
- Le théorème se généralise pour n'importe quelles deux phases en équilibre

Sur une horizontale il y a quasi-systématiquement 0 degrés de liberté

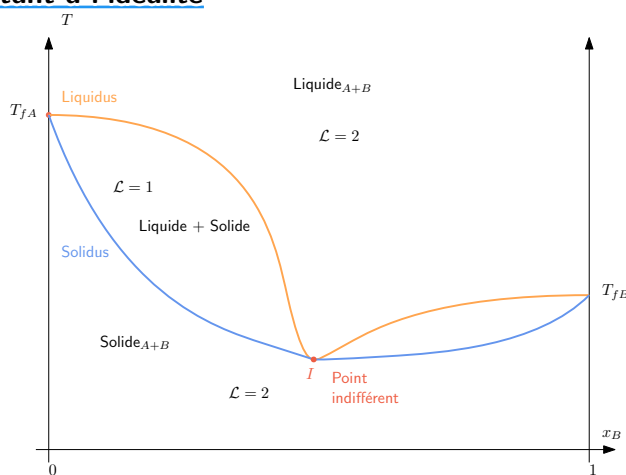
2 Solides miscibles en toutes proportions

C'est le cas d'alliages métalliques de substitution qui cristallisent dans le même type de structure et qu'ils possèdent des rayons atomiques proches

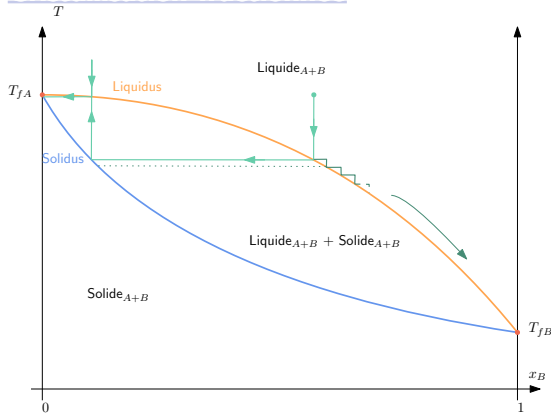
Faible écart à l'idéalité



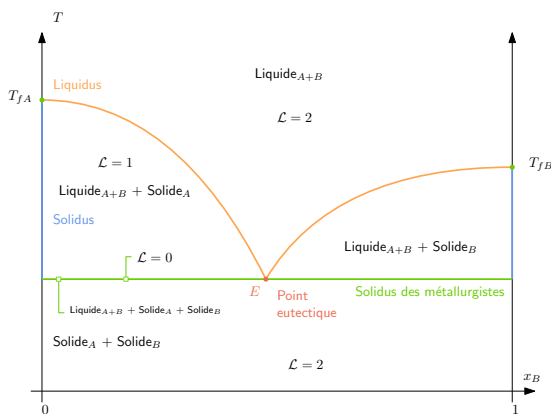
Écart important à l'idéalité



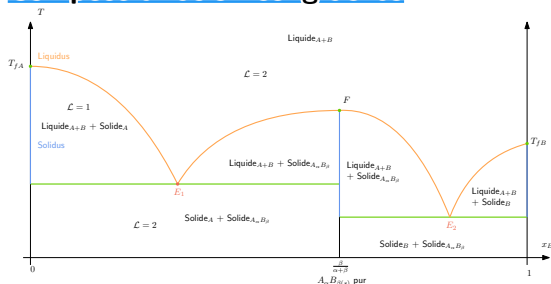
Au point I
 $x_{B(l)} = x_{B(s)}$
 Un degré de liberté en moins

Cristallisation fractionnée

- On refroidit
- Les cristaux du constituant le moins fusible sont recueillis et fondus → On recommence
- Le liquide refroidit en s'enrichissant en l'autre constituant

3 Solides non miscibles

- Dans le cas de variétés allotropiques
⇒ Les domaines "Liquide + Solide" sont séparés

Composé à fusion congruente

- Il se forme parfois une phase composée défini $A_{\alpha}B_{\beta}$
- Les composé est dit à fusion congruente si il se transforme par chauffage en une phase liquide de même fraction molaire en B
- $x_{B(CD)} = \frac{\beta}{\alpha + \beta}$ et $w_{B(CD)} = \frac{\beta M_B}{\alpha M_A + \beta M_B}$

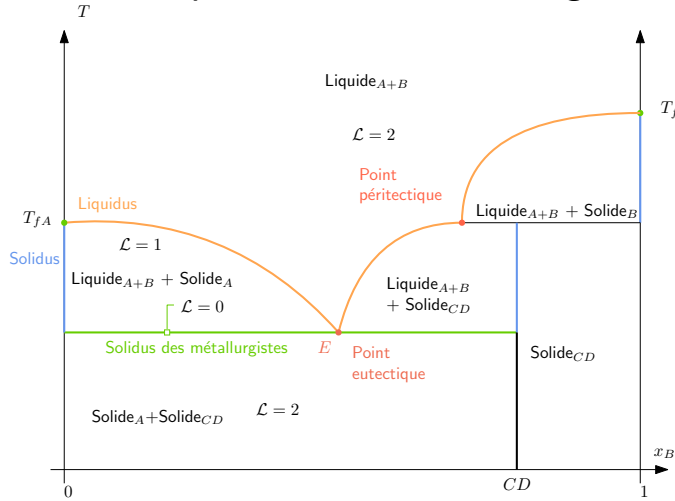
Détermination des quantités de matière

1. Conservation de A : $n_{A0} = n_{A(l)} + \alpha n_{A_{\alpha}B_{\beta}}$
 Conservation de B : $n_{B0} = n_{B(l)} + \beta n_{A_{\alpha}B_{\beta}}$ → Système de trois équations à trois inconnues
 Lecture sur le diagramme : $x_{B1}^{(l)} = \frac{n_B^{(l)}}{n_A^{(l)} + n_B^{(l)}}$
2. Théorème des moments : $n_l \overline{L_1 M_1} = n_{CD} \overline{M_1 S_1}$ avec
 - $n_l = n_A^{(l)} + n_B^{(l)}$
 - $\Delta n_{CD} = n_{A(CD)} + n_{B(CD)}$ et non la quantité du composé défini
 Avec de plus : Conservation de (A + B) : $n_l + n_{CD} = n_{A0} + n_{B0}$

Dans le cas de fractions massiques on peut utiliser le théorème des moments sans difficulté

$$m_{CD} = m_{A(CD)} + m_{B(CD)} = m_{A_\alpha B_\beta}$$

Cas d'un composé défini à fusion non congruente



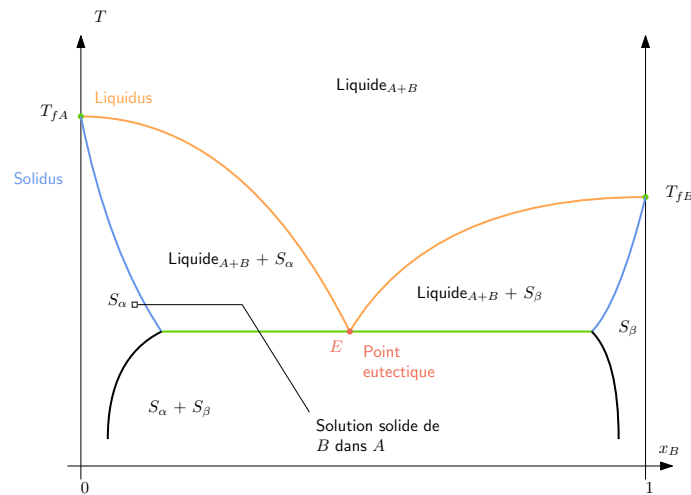
DEF: Un tel composé n'est jamais en équilibre avec un liquide de même composition

- Le composé défini se décompose en un autre solide et en un liquide mélange de A et B de composition différente de celle du composé défini

Une mélange racémique peut ou non former un composé défini. Sinon il est le mélange eutectique

Le mélange racémique fond toujours à température constant

4 Solides partiellement miscibles



1 Rétrosynthèse

Analyse rétrosynthétique

- On part de la molécule cible et on cherche une cible secondaire
Même chaîne carbonée mais fonction différente plus facile à utiliser
- On cherche la meilleure méthode de déconnexion
On peut former les synthons *Espèces ioniques fictives* et on leur attribue des espèces pouvant les générer

Méthode

2 Synthèse asymétrique

- Un substrat prochiral est un substrat achiral qui, au cours d'une réaction est transformé en un ou plusieurs produits chiraux
- Pour rendre une réaction stéréosélective, il faut créer temporairement l'asymétrie afin de passer par deux états de transition diastéréoisomères $E_p \neq$
Plus ΔE_p est grande, plus la stéréosélectivité est forte

$$ee = \frac{|n_+ - n_-|}{n_+ + n_-}$$

- L'excès énantiomérique est nul pour un mélange racémique
- L'excès énantiomérique vaut 1 pour un énantiomère seul

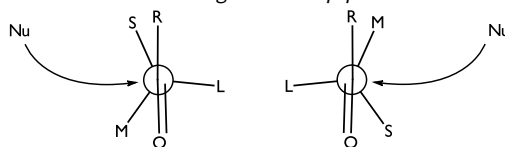
$$\alpha = [\alpha_+]lC_+ + [\alpha_-]lC_- = [\alpha_+]l(C_+ - C_-)$$

On définit le pouvoir rotatoire spécifique du mélange $\alpha = [\alpha]l(C_+ + C_-)$ d'où $ee = \frac{|\alpha|}{\alpha_+}$

Définition

Méthodes

- Utilisation d'un auxiliaire chiral *Crée de la gêne stérique pour rendre le substrat ou le réactif chiral*
- Utilisation d'un catalyseur chiral *Se fixe plus facilement sur une face que sur l'autre*
- Dédoublage classique $E_1 + E_2 + 2A \rightleftharpoons E_1-A + E_2-A$ diastéréoisomères
- Dédoublage cinétique *Un énantiomère réagit beaucoup plus facilement avec un auxiliaire chiral*



- Induction asymétrique

Angle de Dunitz-Burgi

Propriétés

3 Protection de fonction

Composé carbonylé

Réaction	Équation	Déprotection	Remarques
Acétalisation		Hydrolyse acide	<ul style="list-style-type: none"> On utilise l'APTS On peut aussi utiliser un dithiol On peut aussi faire une transacétalisation

Alcool

Réaction	Équation	Déprotection	Remarques
DHP		MeOH Milieu acide chaud ou Hydrolyse acide	<ul style="list-style-type: none"> Action de l'alcool sur le DHP protonné
Éther-oxyde Williamson		BF ₃ - Δ BnCl → H ₂ Pd/C	<ul style="list-style-type: none"> Déprotection très facile pour les éthers benzyliques par hydrogénolyse
Éther-oxyde Alcène		BF ₃ - Δ	<ul style="list-style-type: none"> Déprotection difficile
Ether silylé		Bu ₄ N ⁺ + F ⁻ + H ₂ O Longue chaîne carbonée	<ul style="list-style-type: none"> Force motrice <i>Protection et déprotection</i> : formation de liaisons plus fortes Attaque de ROH puis départ de Cl⁻ puis Capture du proton car base pas assez forte pour déprotonner OH

Phénol

Réaction	Équation	Déprotection	Remarques
Éther-oxyde		HI - Δ	<ul style="list-style-type: none"> On peut utiliser CO₃²⁻ comme base
Ester		Hydrolyse	

Acide carboxylique

Réaction	Équation	Déprotection	Remarques
Esterification		Hydrolyse	

Amine primaire ou secondaire

Réaction	Équation	Déprotection	Remarques
Acylation d'Hofmann		Hydrolyse basique	
Groupe <i>t</i> -Boc	<p>Obtention:</p>	Milieu acide fort anhydre	
Groupe CBZ	<p>Obtention:</p>	Hydrogénolyse H ₂ PD/C	

4 Index de réactions

Création de liaisons C–C

- Addition
 - Sur C=O
 - **Organomagnésien** *Cétone, Chlorure d'acyle, Ester, CO₂*
 - **Aldolisation**
 - **Wittig**
 - Sur α-énone *Michael*
 - **Diels-Alder**
 - **Métathèse**
- Substitution
 - **SN₂ sur époxyde** *Alcynure ou magnésien*
 - **SN sur dérivé halogéné** *Magnésien, alcynure, ion cyanure, énolate*

Création de cycles

- Cycles carbonés
 - **Diels Alder**
 - **Aldolisation intramoléculaire**
 - **Annelation de Robinson**
 - **Métathèse cyclisante**
- Hétérocycles
 - **Williamson intramoléculaire**
 - **Époxydes**
 - **Estérification intramoléculaire** → Lactones
 - **Acylation d'Hoffmann ou amidification intramoléculaires** → Lactames

Coupage de liaison C=C

- **Lemieux-Johnson**

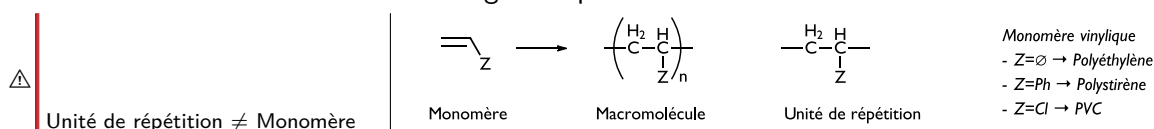
1 Définitions

DEF: Une **macromolécule** est une molécule de masse molaire élevée constituée de la répétition d'un grand nombre d'**unités de répétitions** reliées par des liaisons covalentes

DEF: Un **polymère** est un matériau mélange de macromolécules ne possédant pas toutes le même nombre d'unités de répétition

- La polymérisation est la réaction qui conduit à un polymère

DEF: Les **monomères** sont les molécules réagissant pour constituer la macromolécule



Dimensionnalité des macromolécules

- Macromolécules **monodimensionnelles**

- Linéaires : Les unités de répétition s'enchainent les unes à la suite des autres
- Ramifiées

- Macromolécules **tridimensionnelles** *Les macromolécules sont reliées par des liaisons covalentes et forment un réseau*

DEF: Fonctionnalité : Nombre de sites réactifs

On définit la fonctionnalité moyenne d'un mélange : $\bar{f} = \frac{\sum_i N_i f_i}{\sum_i f_i}$

- Si la fonctionnalité moyenne est supérieure à 2 les structures sont d'abord ramifiées puis réticulées \rightarrow Réseaux tridimensionnels

Isomérisie et stéréochimie

- Isomérisie de position tête queue *Sens d'assemblage des monomères*
- Stéréorégularité
 - **Isotactiques** : Tous les Z sont du même coté
 - **Syndiotactiques** : Positions des Z alternée
 - **Atactique** : Position des Z hasardeuse
- Isomérisie de chaîne *Cis-Trans*

Copolymères

DEF: **Homopolymère** : Macromolécule formée à partir d'un seul monomère

DEF: **Copolymère** : Polymère constitué différentes unités de répétitions ou monomères

Matériaux homogènes	Matériaux hétérogènes
----------------------------	------------------------------

Copolymères statistiques	Copolymères à blocs
--------------------------	---------------------

Copolymères alternés	Copolymères greffés
----------------------	---------------------

2 Polymolécularité

Degré de polymérisation

DEF: Une **unité monomère** est le groupe d'atomes qui se lie à une chaîne macromoléculaire lorsqu'un monomère vient s'ajouter à la chaîne en croissance

– Masse molaire moyenne de l'unité monomère : $M_0 = \sum_i x_i M_i$

⚠ Unité monomère \neq Unité de répétition pour un copolymère

DEF: Le degré de polymérisation est le nombre d'unités monomères constituant la macromolécule

Définition

$$x_i = \frac{N_i}{N} = \frac{N_i}{\sum_i^\infty N_i}$$

- x_i est la fraction massique en macromolécules de degré de polymérisation i
= Probabilité de trouver une macromolécule de degré i
- N_i est le nombre de macromolécules de masse M_i
- N est le nombre total de macromolécules

$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum_i^\infty m_i} = \frac{N_i M_i}{\sum_i^\infty N_i M_i} = \frac{i N_i}{\sum_i^\infty i N_i}$$

- w_i est la fraction massique n macromolécules de degré i

$$\overline{DP}_n = \sum_i^\infty i x_i$$

- \overline{DP}_n est le degré de polymérisation moyen en nombre
- De même $\overline{DP}_w = \sum_i^\infty i w_i$

$$\overline{M}_w = \sum_i^\infty w_i M_i = \frac{\sum_i^\infty N_i n_i}{\sum_i^\infty N_i} = \frac{\sum_i^\infty N_i M_i^2}{\sum_i^\infty N_i M_i}$$

- \overline{M}_w est la masse molaire moyenne en masse
- $\overline{M}_w = \overline{DP}_w M_0$
- \overline{M}_w influence la viscosité des polymères fondus
- Sa valeur est très sensible à la présence de longues chaînes longues dans l'échantillon
- $\overline{M}_w \geq \overline{M}_n$

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{\overline{DP}_w}{\overline{DP}_n}$$

- I est l'indice polymolécularité
- Il caractérise la largeur à mi hauteur de la distribution de masse

Définition

3 Description des polymères

Conformation des chaînes

Les conformations peuvent être gauche $\phi = \pm 60^\circ$ ou anti $\phi = 180^\circ$

Conformation	Type
Au hasard	Pelotes statistiques <i>Entropie maximale</i>
Succession de anti	Zig-zag plan
Succession de gauches	Hélice

Propriétés

Interactions entre chaînes

- **Van der Waals**
Chaîne ramifiée \rightarrow Plus grande distance entre chaînes \rightarrow Plus faible cohésion
- **Liaison H** Cohésion très élevée

Propriétés

Familles de polymères

– Thermoplastiques

DEF: Ramollissent en présence de chaleur

- Chaines monodimensionnelles linéaires ou ramifiées
- Sont solubles dans certains solvants

– Thermodurs

DEF: Durcissent en présence de chaleur

- Macromolécules tridimensionnelles avec de nombreux points de réticulations

– Élastomères

DEF: Propriétés élastiques réversibles

- Macromolécules tridimensionnelles en réseau lâche

4 États physiques des thermoplastiques

Polymères cristallins

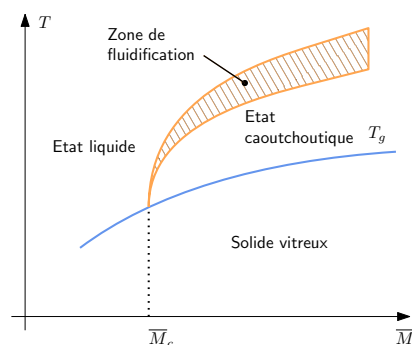
- Très grande régularité des macromolécules *Chaines linéaires, peu de ramifications, liaisons H*
- Fusion au voisinage de T_{fus}

Polymères amorphes

- Repliées sous forme de pelotes statistiques enchevêtrées les unes avec les autres
 - Changement d'état autour de la température de transition vitreuse T_g
 - $T < T_g$: État solide vitreux *Dur et cassant*
 - $T > T_g$: État caoutchoutique *Mou et flexible*
- Possibilité de mouvement de **reptation** *Mouvements conformationnels de long bouts de chaines*

⚠ Pas de température de fusion

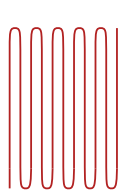
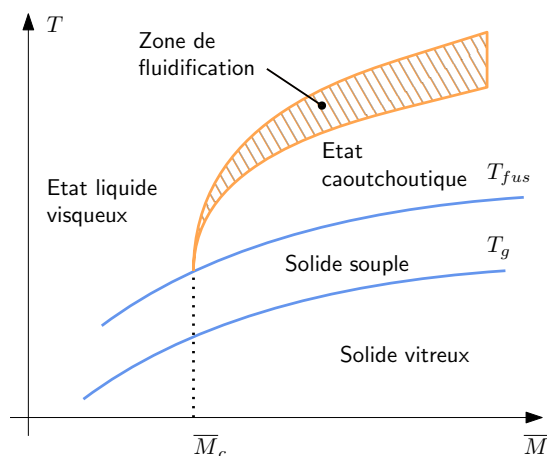
T_g	État
$> T_{ambiante}$	Thermoplastique
$< T_{ambiante}$	Élastomère



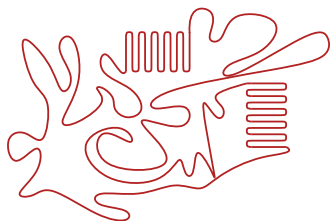
Polymères semi-cristallins

- Zones amorphes et zones cristallines *cristallites*
- L'arrangement peut donner naissance à des sphérolites

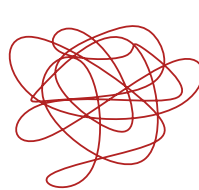
T	État
$T < T_g$	Solide vitreux
$T_g < T < T_{fus}$	Solide souple
$T_{fus} < T$	Caoutchoutique puis liquide visqueux



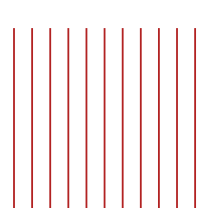
Polymère cristallin



Polymère semi-cristallin



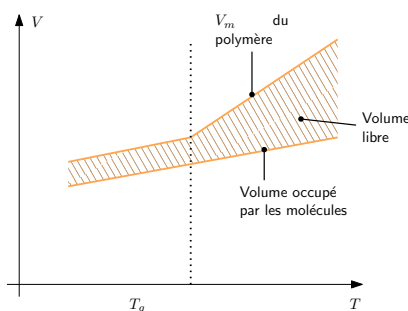
Polymère amorphe



Fibres étirées

Transition vitreuse

- T_g dépend de la vitesse de refroidissement *Grandeur cinétique*
- L'état vitreux est un état métastable
- **Théorie du volume libre** : Le volume libre est la différence entre le volume molaire réellement occupé par le polymère et le volume molaire hypothétique occupé par les molécules seules
Le matériau devient vitreux lorsque le volume libre ne suffit plus pour permettre les mouvements de reptation



Facteurs influençant T_g :

Facteur		T_g
Limite les mouvements de reptation	<ul style="list-style-type: none"> – Liaisons doubles – Atomes électronégatifs – Substituant rigides – Polarité des substituants – Ponts covalents et réticulations 	Augmente
Crée du volume libre	<ul style="list-style-type: none"> – Absence de liaisons H – Diminution de \bar{M} – Ajout de plastifiant 	Abaisse

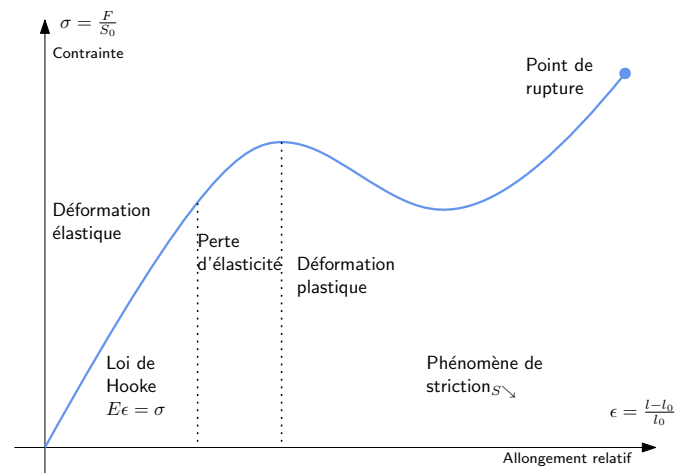
- Les copolymères statistiques possèdent une seule T_g intermédiaire entre celle des deux homopolymères
- Un copolymère dibloc possède deux T_g voisines de celles des deux homopolymères

5 Propriétés mécaniques des polymères

Diagramme de traction

“ E traduit de la rigidité du matériau *Résistance à la déformation*

E_{metal}	100GPa
$E_{\text{polymere vitreux}}$	1GPa
$E_{\text{polymere caoutchoutique}}$	1MPa



Polymère	Déformation
Semi-cristallin	<ul style="list-style-type: none"> Alignement des chaines amorphes Alignement des lamelles cristallines Rupture des lamelles imparfaites \Rightarrow Réorganisation totale Structure fibrillaire
Amorphe	<ul style="list-style-type: none"> Réorganisation des pelotes Alignement des chaines Déformation plastique Structure quasi cristalline

DEF: Rupture dans le domaine élastique après une faible déformation mais une contrainte élevée \Rightarrow Fragile

DEF: Rupture précédée d'une déformation plastique \Rightarrow Ductile

Caractéristique	Exemple
Mou et peu résistant	Gel
Mou et résistant	Élastomères
Dur et fragile	Polystyrène, PMMA, Thermodurs
Dur et ductile	Polyamides, polyesters

Propriétés

Évolution du module d'Young avec T

- Polymère amorphe**
Chute de E d'un facteur 1000 autour de T_g
- Polymère semi-cristallin**
 - T_g concernant la partie amorphe et T_{fus} concernant la partie cristalline
 - Chute de E plus faible que pour un polymère amorphe autour de T_g et T_{fus}

“ Les chutes de module dépendent du taux de cristallinité T_{aux} important \Rightarrow Chute faible à T_g et forte à T_f

✚ En ajustant les proportions on peut ajuster T_g d'un copolymère donc ses propriétés

Propriétés

1 Infrarouge

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

- k caractérise la force de la liaison
- $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ caractérise la force de la liaison
- On utilise généralement le nombre d'onde $\bar{\nu} = \sigma = \frac{\nu}{c}$

Effets sur la fréquence de résonance

Caractéristique	Effet
Masse ↗	ν ↘
Multiplicité ↗	ν ↗
Liaison très polarisée	Bande intense

Propriétés

Analyse d'un spectre

Il suffit d'analyser les signaux de la région diagnostic >1500 , l'empreinte digitale donne peu d'informations

- Liaisons X–H $2700-4000$
 - > 3000 OH, NH₂, ≡CH, =CH–
 - < 3000 CH₃
- Liaisons triples $2000-2300$
- Liaisons doubles $1500-1800$

Méthode

Tableau récapitulatif

- Liaisons X – H

Alcool	3200-3600	Alcène	3000-3100
Acide carboxylique	2200-3600	Alcool	2850-3000
Amine	3350-3500	Aldéhyde	2750-2850
Alcyne	3300		

- Liaisons triples

Alcyne	2100-2200	Nitrile C≡N	2200-2300
--------	-----------	-------------	-----------

- Liaisons doubles

Chlorure d'acyle CClO	1750-1850	Amide	1650-1700
Ester	1700-1750	Alcène	1600-1700
Cétone	1680-1750	Aryle	1450-1600
			1650-2000

Propriétés

2 RMN

Définition

- Lorsqu'un champ magnétique est appliqué à un échantillon, il y a levée de dégénérescence des $2S + 1$ orientations du spin nucléaire.

L'énergie des différents moments magnétiques nucléaires dépend de leur orientation vis-à-vis du champ

$$E = -m_s \gamma \hbar B_0$$

- γ est le rapport gyromagnétique $\vec{\mu} = \gamma \vec{S}$
- $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma S B_0$

- On observe une transition $m_s = -\frac{1}{2} \rightarrow m_s + \frac{1}{2}$ si $\Delta E = \gamma \hbar B_0 = h \nu_0 \Leftrightarrow \nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$

Définition

Ecrantage

- Un proton ressent en fait $\vec{B} = (1 - \sigma) \vec{B}_0 \Rightarrow \nu = (1 - \sigma) \nu_0$

Définition

Protons équivalents

DEF: Deux protons sont isochrones si ils ont la même fréquence de résonance *Hasard ou équivalence chimique*

DEF: Deux protons sont chimiquement équivalents si ils sont interchangeables par une opération de symétrie ou s'ils deviennent identiques dans le temps *Ex : Battement quantique*

- On remplace tour à tour les deux protons par un deutérium
- Homotopiques *Identiques* \Rightarrow Chimiquement équivalent
- Enantiotopiques *Enantiomères* \Rightarrow Chimiquement équivalent
- Diastéréotopiques *Diastéréoisomères* \Rightarrow Non chimiquement équivalents

- Autant de signaux que de groupes de protons chimiquement équivalents

Propriétés

Intensité des signaux

- L'aire des différents signaux est proportionnelle au nombre de protons isochrones

Propriétés

Déplacement chimique

- Le composé de référence est le TMS $\delta_{ref} = 0 \text{ ppm}$

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0}$$

- δ le déplacement chimique en ppm
- ν_0 en MHz

- Une augmentation de l'écrantage *Blindage* conduit à une diminution de δ

Propriété	Effet	δ
Atomes électronégatifs à proximité	Déblindant <i>Densité e^- \searrow</i>	\nearrow
Groupes attracteurs à proximité	Déblindant <i>Densité e^- \searrow</i>	\nearrow
Protons à l'extérieur du cycle	Déblindant <i>Champ magnétique induit par circulation</i>	\nearrow
Protons à l'intérieur ou en dessous/dessus du cycle	Blindant <i>Champ magnétique induit par circulation</i>	\searrow
Appauvri en e^- à cause de la mésomérie	Déblindant	\nearrow
Protons liés à un hétéronome	Liaison H	Élargi

Multiplicité

DEF: La multiplicité est due à des interactions entre le proton dont on étudie le signal et les autres protons de son voisinage

- La force de cette interaction est mesurée par la constante de couplage J
Elle est l'écart de fréquence entre deux pics et est indépendante de \vec{B}_0

DEF: Deux protons sont magnétiquement équivalents si

1. Ils sont chimiquement équivalents
 2. Ils sont couplés identiquement *Même J*
- Des protons magnétiquement équivalents ne sont pas couplés entre eux
 - Les couplages entre protons séparés par plus de trois liaisons ne sont pas visibles *Sauf liaison multiple*
 - Le couplage d'un proton porté par un hétéroatome est rarement observé
 - Les intensités relatives des pics sont proportionnelles aux coefficients binomiaux

Propriétés

Règle des $n + 1$ uplets

Si un groupe de protons est couplé avec une constante J à n protons équivalents, alors le signal des protons est un multiplet de $n + 1$ pics

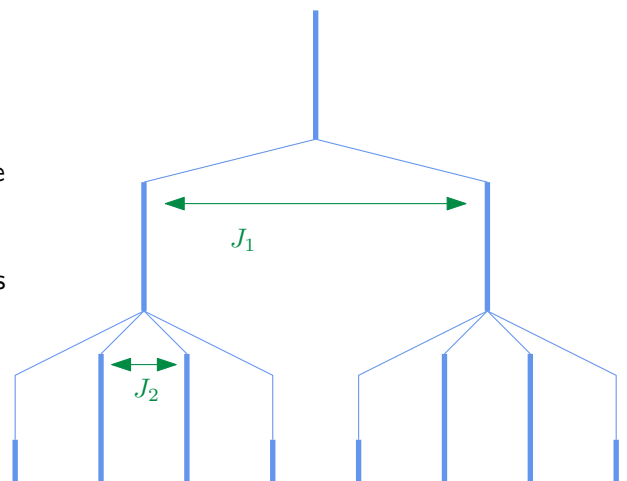
- Chaque proton peut prendre deux orientations possibles.
- La composante de \vec{B} due à l'interaction peut s'additionner ou se soustraire

Théorème

Cas de plusieurs couplages

On applique successivement chacun des couplages par ordre décroissant d'intensité

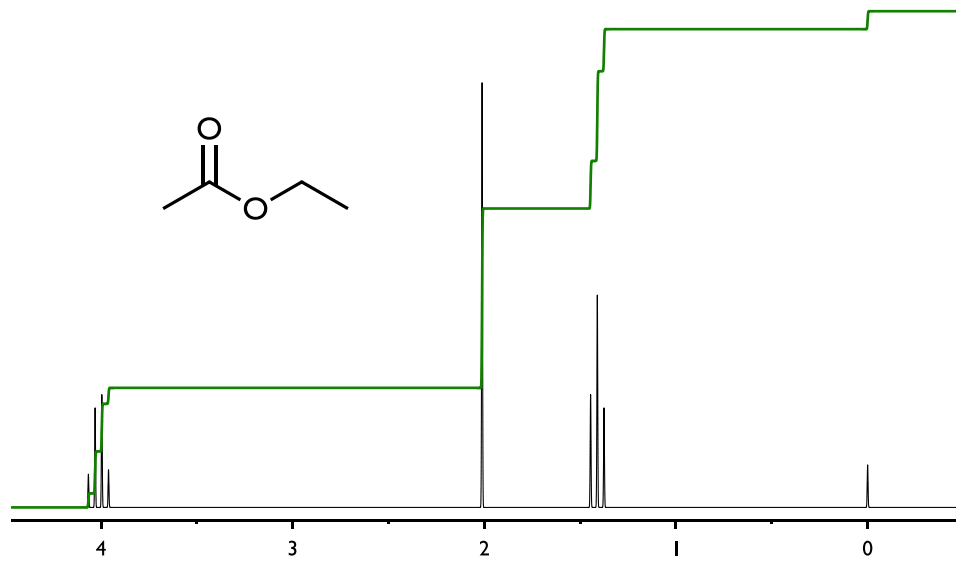
Un groupe de protons est couplé à n et p protons équivalents
on a un $(n + 1)$ uplet de $(p + 1)$ uplets



Théorème

- $J_{cis} = 6 - 12\text{Hz}$
- $J_{trans} = 12 - 18\text{Hz}$

Propriétés



1 Modèle cristallin

1.1 Définitions

Définition

- Le cristal est un modèle et n'existe pas dans la réalité
- Un solide possède des défauts *Schottky, anti-Schottky, déplacement d'entités, solide polycristallin*

Définition

- Le cristal est la répétition périodique d'un motif
- Un réseau est constitué d'une infinité de noeuds
- Une maille est un parallélépipède défini par \vec{a} , \vec{b} , \vec{c}
- La structure cristalline est l'ensemble Maille + Motif
Elle peut être déterminée expérimentalement par diffraction des rayons X

1.2 Modèle de Bravais

Modes de répartitions

Propriétés

- | | |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Simple ou primitif | – Un noeud par sommet |
| Centré | – Un noeud par sommet
– Un noeud au centre |
| Bases centrées | – Un noeud par sommet
– Un noeud au centre de deux faces opposées |
| Faces centrées | – Un noeud par sommet
– Un noeud au centre des six faces |

Mailles

Propriétés

- Cubique_{*p,i,f*}
- Exagonale_{*p*}
- Quadratique_{*p,i*}
- Rhomboédrique_{*p*}
- Orhombique_{*p,i,s,f*}
- Monoclinique_{*pas*}
- Triclinique_{*p*}

1.3 Différents cristaux

Cristal	Liaison	Énergie de liaison _{kJ.mol⁻¹}
Covalent	Covalente	200-500
Moléculaire	VdW	5-40
Ionique	Ionique <i>Non dirigée</i>	600-3000
Métallique	Métallique <i>Non dirigée</i>	200-500

2 Calculs de cristallographie



- Longueur d'une diagonale de face : $a\sqrt{2}$
- Longueur d'une diagonale de cube : $a\sqrt{3}$

Nom	Notation	Définition	Calcul
Population	Z	Nombre de motifs en propre	
Coordinance	$[x]$	Nombre de plus proches voisins	
Compacité	C	Taux d'occupation réel	$C = \frac{Z \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3}$
Masse volumique	ρ		$\rho = \frac{Z \times \frac{M}{\mathcal{N}_A}}{a^3}$

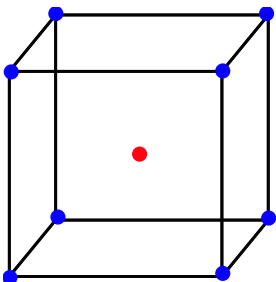
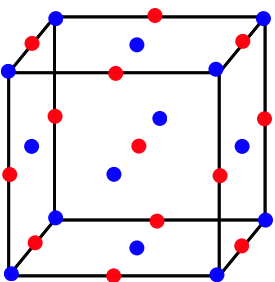
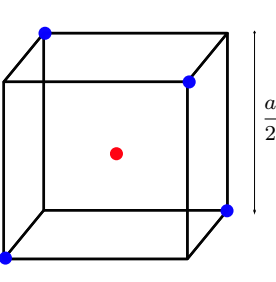
2.1 Sites interstitiels en cfc

Site	Placement
Octaédrique	<ul style="list-style-type: none"> – Centre du cube – Au milieu de chaque arête
Tétraédrique	– Centre des cubes d'arête $\frac{a}{2}$

2.2 Alliages

Alliage	Condition
Substitution	Cristallisent dans le même type de structure Rayons atomiques voisins
Insertion	Rayon suffisamment petit sinon déformation

Types de cristaux ioniques

Type	CsCl	NaCl	ZnS
Schéma			
Géométrie	Cubique	Octaédrique	Tétraédrique
Coordinnence	8	6	4
Condition de contact	$\begin{cases} r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{2} \\ 2r_- \leq a \end{cases}$ $\frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{3} - 1$	$\begin{cases} r_+ + r_- = \frac{a}{2} \\ 2r_- \leq \frac{a\sqrt{2}}{2} \end{cases}$ $\frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{2} - 1$	$\begin{cases} r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{4} \\ 2r_- \leq \frac{a\sqrt{2}}{2} \end{cases}$ $\frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$

Définition

V TP de Physique

1 Exercices

Résolution d'un exercice d'électricité

1. Placer le minimum de noeuds inconnus n_i et le minimum de courants n_v

(a) $n_i > n_v \Rightarrow$ Résolution avec la loi des noeuds en potentiel

– Aux noeuds on exprime $\sum i = 0$ avec $i = \frac{V_{fin} - V_{deb}}{Z}$

(b) $n_i < n_v \Rightarrow$ Résolution classique avec loi des noeuds - loi des mailles

Méthode



On utilise des grandeurs adimensionnées adaptées comme inconnues : $jC\omega$

Diagramme de Bode asymptotique

1. On regarde les basses fréquences, hautes fréquences et la fréquence de résonance
2. On forme la courbe tangente aux asymptotes passant par la résonance



– $G_{dB} = 20 \log H$
– $\varphi = \arg(H)$

Méthode

2 Généralités

⚠ Le multimètre est un bon voltmètre mais un mauvais ampèremètre

Utilisation de l'oscilloscope

- ⚠ Critère de Shannon : Fréquence d'échantillonnage $\geq 2 \times$ Fréquence maximale
- Synchronisation *Source-Level-Slope* \pm
 - Utilisation en mode DC *Avec valeur moyenne* ⚠

Méthode

3 Caractérisation de filtre

Caractérisation d'un filtre grossière

1. Faire varier la fréquence sur plusieurs décades *Nature, ordre de grandeur de la zone de variation*

Méthode

2. ⚠ Si l'impédance d'entrée est inférieure à R_{GBF} , E_m s'écroule
 ⇒ Il faut déterminer les tensions de sorties **et** d'entrées
 ⇒ Vérifier au départ si la tension d'entrée est identique
3. Rotation importante en mode XY pour les fréquences des changements asymptotiques
4. Dans la zone de gain maximal vérifier que le filtre ne sature pas lorsque l'amplitude d'entrée augmente
 Sinon se placer toujours en régime linéaire *Ellipse en mode XY* → Baisser E_m

Caractérisation fine d'un filtre

- On peut mesurer la fréquence de résonance ou les fréquences de coupure $H = \frac{H_{max}}{\sqrt{2}}$
- Méthode de 2.8 carreaux
1. On se place à la résonance et on ajuste le signal sur 4 carreaux
 2. Les fréquences de coupures sont les fréquences pour lesquelles le signal a une amplitude de 2.8 carreaux
 3. On calcule $Q = \frac{f_0}{\Delta f}$
- Si à la résonance les tensions sont en phase ou en opposition de phase on se place en mode XY

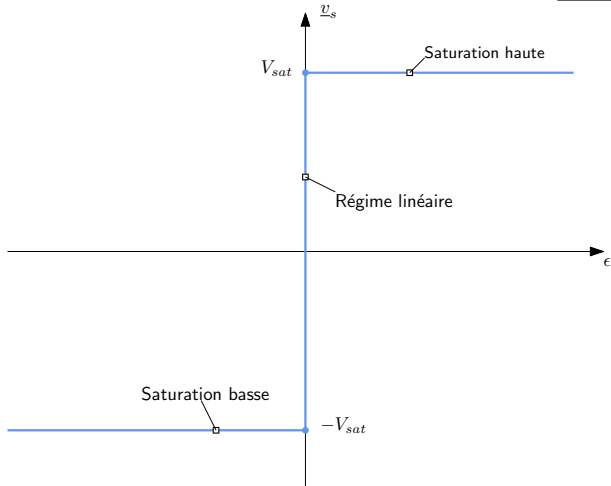
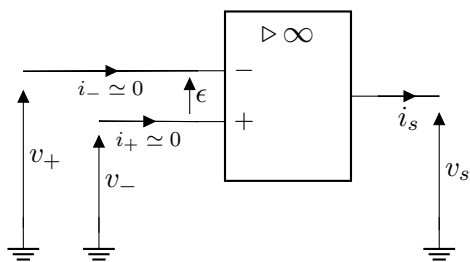
Diagramme de Bode

1. Gain
 - On trace $G_{dB} = 20 \log(H)$ en fonction de $\log f$
 - L'idée est de démarrer à 10 Hz puis de monter en décade en utilisant le $\times 10$ puis de rajouter des points là où il faut
 - ⚠ Ne pas prendre les mesures si le signal est trop bruité
2. Phase
 - L'oscilloscope numérique affiche la valeur de phase entre -360 et 360 à ramener entre -180 et 180
 - ⚠ Se poser la question du signal en avance
 - On peut aussi placer une demi-période sur 9 carreaux ⇒ Un carreau correspond à 20°

Détermination de la résistance d'entrée et de sortie d'un quadripôle

1. Résistance d'entrée
 - On place une résistance variable entre le GBF et l'entrée en série
 - Lorsque $U_{entree} = \frac{U_{GBF}}{2}$ on a $R_e = R$
2. Résistance de sortie
 - On place une résistance variable en sortie
 - Lorsque $U = \frac{U_{R \rightarrow \infty}}{2}$ on a $R_s = R$

4 Amplificateur opérationnel



Mode de fonctionnement	Eq de Fonctionnement	Condition
Saturation basse	$v_s = -v_{sat}$	$\epsilon < 0$
Saturation haute	$v_s = v_{sat}$	$\epsilon > 0$
Régime linéaire	$\epsilon = 0$	$ v_s = v_{sat}$

Le régime linéaire est observé ssi il existe une boucle de rétroaction

Entrée \leftrightarrow Sortie

- On écrit la loi des noeuds en termes de potentiel aux **entrées**
- Diviseur de tension

En saturation il y a fonctionnement non linéaire
 ⇒ Apparition d'harmoniques
 Pulsation dépend de l'amplitude

1 Généralités

Propriétés

Lentilles minces

- Pour avoir une image nette, il faut $f' < \frac{D}{4}$

Méthode

Autocollimation

Permet de placer un objet dans le plan focal objet d'une lentille

1. Coller un miroir contre la lentille
2. Dans le plan focal objet l'ensemble lentille-miroir-lentille donne une image nette dans le plan de l'objet
3. Si l'autocollimation est bien réalisée, l'image doit avoir la même taille que l'objet

Méthode

Viseur à frontale fixe

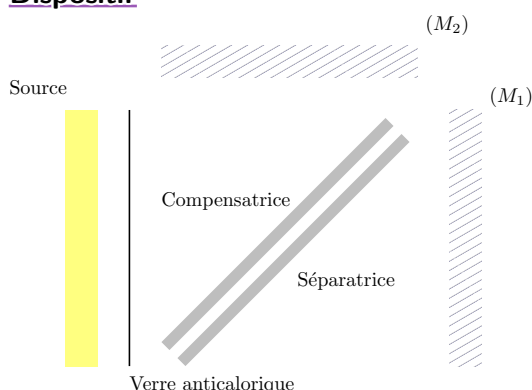
Permet de repérer un plan de front à une distance fixe du viseur surtout pour les objets virtuels

1. Régler l'oculaire
 - (a) Placer le réticule au plus près de l'oculaire
 - (b) Le reculer jusqu'à se mettre à la limite de perte de netteté *Réticule dans le foyer objet de l'oculaire*
2. Réglage de l'objectif
 - (a) Viser un objet rapproché à distance finie du viseur
 - (b) Jouer sur le tirage de l'objectif pour voir le réticule et l'objet nets
3. Utilisation : On repère la distance entre la netteté de l'objet 1 puis de l'objet 2

2 Interféromètre de Michelson

Définition

Dispositif



- Miroir (M_1) mobile
- Miroir (M_2) fixe
- Séparatrice + Compensatrice
= Dispositif séparateur

On règle

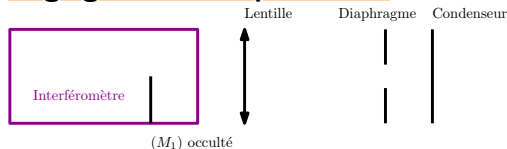
- Orientation grossière de (M_1)
- Position de (M_1) *Chariotage*
- Orientation fine de (M_2)
- Orientation de la compensatrice *Parallélisme*

2.1 Réglage



- Zoom et contraste : Chariotter
- Étirer : Compensatrice
- Centrer : Réglage fin et grossier

Réglage de la compensatrice



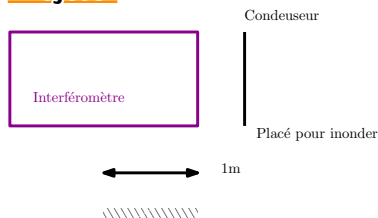
- Régler la compensatrice pour superposer les tâches
- Miroir désoculté
⇒ Réglage fin pour superposer les tâches

Réglage du parallélisme



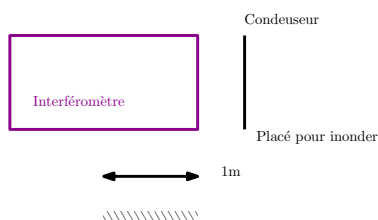
- On forme l'image de l'ampoule sur le miroir
- On voit des franges sinon chariotier
- Dessiner \oplus et jouer sur les réglages *fin et grossier*
 - Superposer les cercles *Même en bougeant*
⇒ Proche du contact
 - Superposer les croix ⇒ Parallélisme
- Arrêter la respiration + *Mouvements de tête*
au centre en jouant sur les vis de réglage
⚠ Plus aucune variation d'ordre d'interférence

Projeter



- Modification des conditions d'éclairage
- Charioter jusqu'à ne conserver qu'une frange
Si les cercles sont elliptiques ⇒ Ajuster la compensatrice
- Passer en lumière blanche *Image de l'ampoule*
- Charioter légèrement pour vérifier l'apparition de couleurs

Passage en coin d'air



- Modification des conditions d'éclairage
 1. Inonder en rapprochant la lampe
 2. Lentille de courte focale en projection pour assurer la netteté
 3. Introduire un angle avec le réglage fin
- Charioter pour trouver les franges avec un bon contraste
- Centrer *Symétrie bordée par les irisations*
- Charioter très légèrement et zoomer pour ne voir que la frange cent

2.2 Réglage au laser

Réglage de la compensatrice

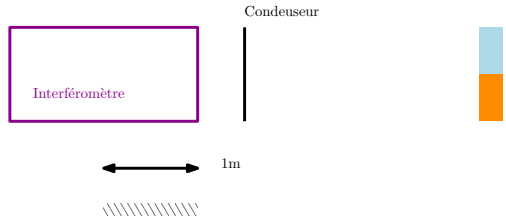


- Cacher M_1 et régler la compensatrice pour superposer les tâches
- Décacher et réglage fin pour superposer les tâches

Réglage du parallélisme



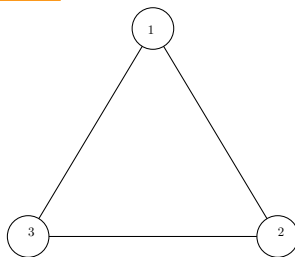
- Centrer les cercles
- Charioter pour s'approcher du contact

Projeter

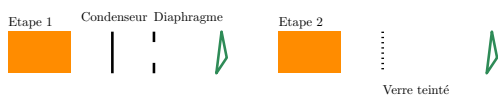
- Recentrer et contraste
- Charioter pour s'approcher du contact optique
- Passer sur sodium ou lumière blanche *si proche*

Réaliser une mesure d'épaisseur

- Se placer en coin d'air pour voir un certain nombre de franges
- On place l'objet devant un miroir
- On mesure la distance à chariotier pour retrouver les franges qui vaut $2e$

Fabry-Pérot

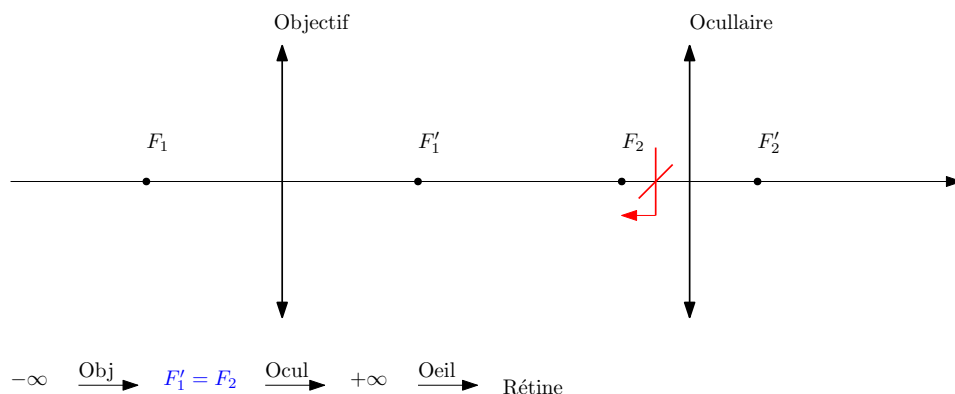
1. Jouer sur une vis de réglage pour ramener tous les points au centre
2. Enlever la respiration
 - Régler les vis dans l'ordre 1-2-3
 - Toujours bouger la tête dans le sens de la vis
 - Convergence



3 Goniomètre

Réglage

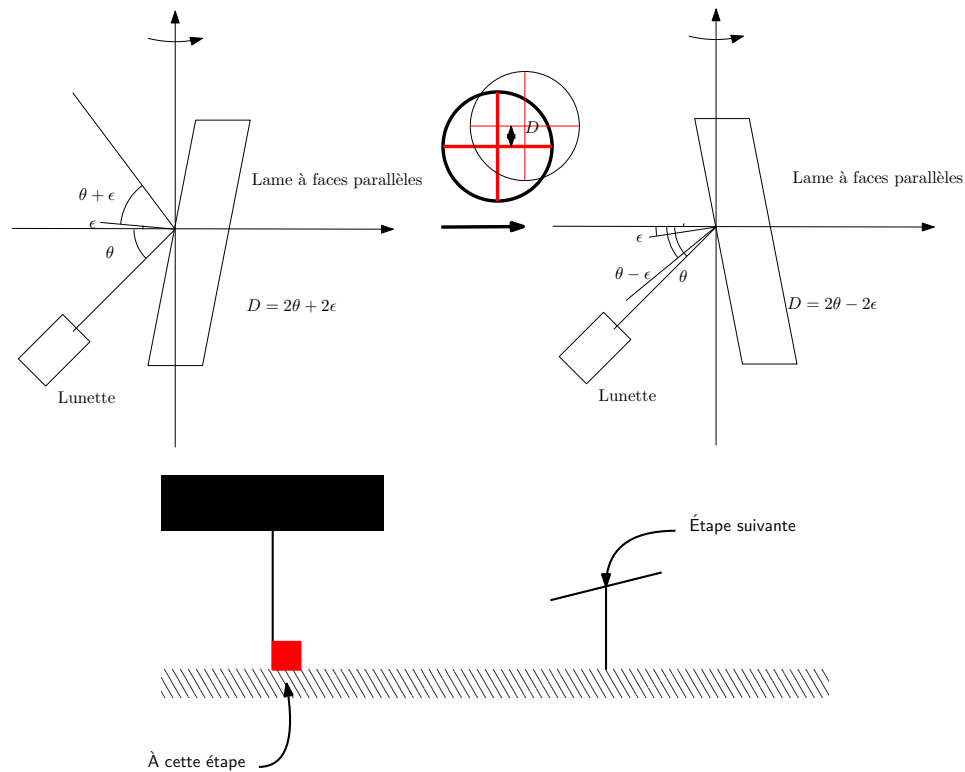
- Régler l'oculaire pour voir la croix nette
- Régler l'objectif *Mettre la lame semi, miroir superposer les deux réticules Puis bouger l'oeil*
- Ne plus toucher
- Régler le collimateur *Placer l'entrée du collimateur au foyer objet*
 1. Placer une source lumineuse devant la fente du collimateur
 2. Aligner le collimateur et la lunette
 3. Jouer sur le tirage du collimateur pour placer la fente d'entrée dans le plan focal de la lentille du collimateur
 4. L'image de la fente formée par le collimateur est à l'infini et est donc vue nette



Régler l'horizontalité du goniomètre

Ce réglage règle la vis au niveau de la lunette

1. Enclencher la lame-semi
2. On place la lame à faces parallèles *Aligné avec une vis*
3. On cherche à superposer les deux réticules pour $\theta = 0$ et $\theta = \pi$
 - Moitié de réglage sur vis lunette et autre moitié pour vis la plus proche
 - On tourne la plateforme de π et on recommence
 - Réglage terminé si superposés pour les deux angles



4. Pour chaque objet, on réalise une autocollimation
 - Mettre la lame-semi et la lampe
 - Superposer les réticules
 - On joue seulement sur les vis de la plateforme *Plus proche* pour avoir une orthogonalité spécifique à chaque objet

Incertitudes

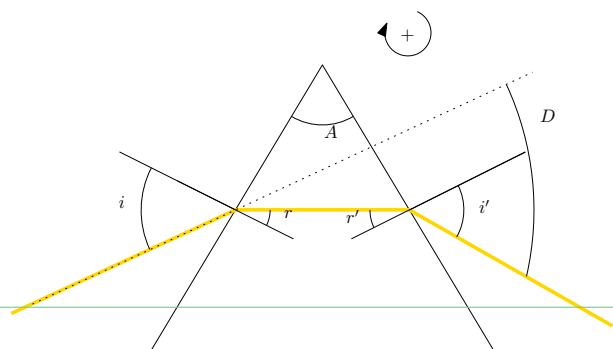
- Incertitude de pointé *Largeur de la fente*
- Incertitude de lecture *Plus petite graduation*

On règle la largeur de la fente pour que les deux incertitudes soient du même ordre

On a $u(\alpha) \approx$ Quelques $\frac{1}{60}$ de degrés

Prisme

- $n \sin r = \sin i$
- $n \sin r' = \sin i'$
- $A = r + r'$
- $D = i + i' - A$



Angle minimal de déviation

- Incidente rasante
- On suit la raie en bougeant la plateforme
- On détermine l'angle pour laquelle la raie fait demi tour

$$D_M \text{ pour } i = i' = \frac{A + D_M}{2}$$

Retour inverse de la lumière

$$n = \frac{\sin\left(\frac{A + D_M}{2}\right)}{\sin\left(\frac{A}{2}\right)}$$

thode Centrale Express

- On place la lunette en face de la lampe *Mesuré sans prisme*
- Placer le prisme orthogonalement à la lunette *Autocollimation*
- Mesurer les différents angles

Émergence rasante

- Incidente rasante
- On suit la raie en bougeant la plateforme
- On continue après D_M pour trouver l'angle pour lequel la raie disparaît
- Repérer la normale à la face éclairée

$$n = \sqrt{\frac{1 + 2 \sin i_0 \cos(A) + \sin^2(i_0)}{\sin^2(A)}}$$

Mé-



En passant en mode autocollimation *Lame semi + Lumière de la lunette* et en superposant les croix on peut repérer la normale



D'abord regarder à l'oeil avant de pointer à la lunette



Pour observer le spectre, il faut se placer en incidence rasante

VI TP de Chimie

TP DE CHIMIE 1

CHIMIE INORGANIQUE

1 Verrerie

Propriétés

Verrerie

- Imprécis *Becher, Erlenmeyer, Verre à Pied*
- Honnête *Eprouvette graduée, pipette jaugée*
- Très précis *Pipette-Burette graduée*

Méthode

Repérer un beau ménisque

- Intersection des deux pointes de la bande colorée
- Bas du ménisque pour une solution transparente
- Haut du ménisque pour une solution non transparente



On rincera toujours trois fois à l'eau distillée puis trois fois avec la solution

1 Filtration

- Essorage : On souhaite récupérer la phase solide
- Filtration : On souhaite récupérer la phase liquide

Méthode

Filtration sur Büchner

- Fixer la fiole à vide à l'aide d'une pince et poser le Buchner
- Humidifier le filtre avec du solvant et le poser en le faisant adhérer aux parois
- Verser le liquide puis ouvrir le robinet
 - ⚠ Ne plus y toucher
- Casser le vide en déconnectant le tuyau puis ajouter du solvant et procéder à la trituration
- Raccorder le vide puis attendre quelques minutes puis le casser à nouveau

Méthode

Couche de Célite

Si des impuretés sont susceptibles de boucher les trous, il faut former un gâteau de célite

- Mélanger de la célite au solvant et l'appliquer sur le Buchner sous vide sur quelques cm
- Couper le vide rapidement

2 Chauffage à reflux

Méthode

Mise en place

- Fixer d'abord le ballon sur une barre verticale
- Placer les tuyaux sur le réfrigérant puis le réfrigérant
- Poser la chauffe-ballon placé sur un boy en dernier

Définition

Type de chauffage

- Chauffe-ballon + Pierre ponce
- Chauffe-ballon + Olive
- Plaque + Bain-Marie (<80 °) ou bain d'huile

- ⚠ Une ampoule coulée est chirale
- En milieu anhydre, il faut utiliser une garde à CaCl
- ⚠ Ne pas porter de gants

Propriétés

Piège à gaz

Il faut neutraliser les gaz toxiques avec un piège à gaz ou un entonnoir retourné

- Gaz acide $\text{HClSO}_2 \Rightarrow$ Solution basique
- Gaz basique $\text{NH}_3 \Rightarrow$ Solution acide
- Gaz oxydant $\text{Cl}_2 \Rightarrow$ Solution réductrice

3 Recristallisation

DEF: Technique basée sur la différence de solubilité entre le composé et les impuretés

Propriétés

Choix du solvant

- Composé peu soluble à froid et très soluble à chaud
- Impuretés très solubles à chaud et froid *Ou insolubles à chaud*

Méthode

Réalisation

- Dissoudre à chaud le solide pur le solide impur dans un minimum de solvant
 - Couvrir le solide de solvant dans un ballon ou un erlenmeyer et chauffer en ajoutant du solvant jusqu'à dissolution
 - Montage avec réfrigérant à air
 - Montage de chauffage à reflux *Facile de rajouter du solvant par le haut du réfrigérant*
- Refroidir à l'air puis dans la glace *Si la recristallisation ne démarre pas, gratter avec une baguette de verre*
- Essorer sur Büchner ou sur verre fritté *Transvaser avec une spatule*
- Sécher à l'étuve $\Delta T < T_{fus}$

💡 Utilisation de deux solvants : un peu de bon jusqu'à dissolution puis du mauvais *eau* jusqu'à précipitation

4 Distillations

Définition

DEF: Méthode de séparation d'un mélange liquide

- Liquides miscibles \Rightarrow Distillation simple ou fractionnée
- Liquides non ou partiellement \Rightarrow Distillation hétéroazéotropique

Méthode

Distillation simple

- Δ Placer une olive ou des grains de pierre ponce dans le ballon *Éviter les retards*
- Possible si $\Delta T^* > 80^\circ$

Distillation fractionnée

- Succession de distillations simples
- Δ Olive ou pierre ponce
- Chauffer doucement au début
- Le débit de sortie doit être lent *2 gouttes par seconde*
- Augmenter la température après avoir récupéré A
- Ne pas chauffer le ballon à sec



- Tracer la **courbe de distillation** $T(t)$ *Dès que la vapeur monte*
- Bien identifier les paliers pour changer de récipient

La pression peut être réduite à l'aide d'une trompe d'eau \Rightarrow Utilisation du pis de vache

Méthode

Hydrodistillation

- Même dispositif que la distillation simple en rajoutant un excès d'eau *Ou Bicol + Ampoule d'eau*
- Le mélange hétéroazéotrope récupéré est décanté puis séché

Montage Dean Stark

- ⚠ Solvant non *Ou partiellement* miscible et moins dense que l'eau
- On remplit d'abord le Dean-Stark à ras bord de solvant
- ⚠ Le calcul du volume d'eau permet le calcul du rendement de la synthèse

5 Vérifications de pureté

5.1 Banc Kofler

Banc Kofler

- Étalonner le banc
 - T_{fus} connue *Handbook* : Étalonner T_{fus} de l'étalon
 - T_{fus} inconnue : Trouver grossièrement sa valeur pour choisir l'étalon
- Procéder à la mesure *Incertitude à 95% de 2°*

5.2 Indice de réfraction

Mesure de l'indice de réfraction

- Déposer quelques gouttes sur le prisme pour recouvrir la surface
- Rabattre le prisme d'éclairage
- Ouvrir l'obturateur et augmenter la luminosité
- Faire la mise au point sur les deux réticules croisés
- Ramener la croix sur la ligne de séparation

Correction de température

$$n^{20} = n^{\theta} + 4.5 \times 10^{-4}(\theta - 20)$$



$$n = n_A x_A + n_B x_B = n_A(1 - x_B) + n_B x_B$$

- Pour les mélanges binaires idéaux
- Permet de remonter à la composition

5.3 Chromatographies

DEF: On sépare deux substances grâce à leurs différences d'affinités pour deux phases *L'une mobile*

Types de chromatographies

- Absorptions-désabsorptions sur la phase stationnaire \Rightarrow Chromatographie d'absorption
- Différence de solubilité dans les deux phases \Rightarrow Chromatographie de partage
- Différence de coefficient de distribution ionique \Rightarrow Chromatographie ionique
- Différence de taille \Rightarrow Chromatographie d'exclusion

Type de phase

Phase mobile

- Gaz vecteur
- Éluant

Phase fixe

- Liquide imprégnant un support solide
- Solide_{Absorption}

CCM

DEF: Les composants de l'échantillon montent par capillarité derrière le front du solvant

- Plus un soluté est donneur de liaisons H plus il s'accroche à l'absorbant et est retenu
- Plus un soluté est polaire plus il s'adsorbe facilement à la surface et est retenu
- Plus les interactions soluté-éluant sont fortes plus celui ci entraine le soluté
- Plus un éluant est polaire plus il chasse les solutés de la phase fixe et les entraine

$$R_f = \frac{d_i}{d_{eluant}}$$

- R_f est le rapport frontal et ne dépend que de la température
- Il est identique pur et en mélange
- Il est indépendant des conditions expérimentales

Éluant	→			
Apolaire-aprotique	Éther de pétrole	Cyclohexane	\chem{CCl4}	Toluène
Polaire-aprotique	Dichlorométhane	Éther	Ethanoate d'éthyle	Acétone
Polaire-protique	Éthanol	Méthanol	Eau	Acide acétique

On choisit un éluant pour qu'aucun composé ne reste sur la ligne de dépôt

CCM

- Introduire l'éluant dans la cuve et la placer en fond de pailleasse fermée
- Tracer un trait léger à environ 1cm du bas
- Préparer les solutions diluées (1-2%) dans un solvant volatil
- Placer des taches fines au capillaire
- Introduire la plaque et attendre que le solvant monte à 1cm du bord
- Retirer la plaque et pointer la hauteur de solvant
- Révélation à l'aide d'un révélateur ou d'une lampe UV _{Plaque fluorescente}
- Entourer les taches et leur centre

VII Informatique

Array⚠ Module `numpy`

Créer un tableau	<code>a=array([1,2,3],[4,5,6])</code>
Accès à une case	<code>a[l_1,l_2]</code>
Dimension	<code>a.shape()</code>
Création d'une copie indépendante	<code>A1=copy(A)</code>

⚠ Tous les éléments du tableau doivent être du même type

Propriétés

Listes

Accès à l'élément i	<code>l[i]</code>
Ajout d'un élément en tête de liste	<code>l.append(x)</code>
Renvoi et suppression de la tête de liste	<code>l.pop()</code>
Renvoi et suppression du terme d'indice i	<code>l.pop(i)</code>
Longueur de la liste	<code>len(l)</code>
Création d'une copie indépendante	<code>l1=l.copy()</code> <i>Module copy</i> ou <code>l1=l[:]</code>

Propriétés

Tuple⚠ Structure non modifiable ⇔ *Ne sert à rien*

Créer un tuple	<code>t=1,2,3</code>
Accéder à l'élément i	<code>t[i]</code>

Propriétés

Dictionnaire

Création d'un dictionnaire vide	<code>dico= {}</code>
Ajout d'une valeur	<code>dico[cle]=valeur</code>
Suppression	<code>del dico[cle]</code>
Rechercher l'existence	<code>cle in dico</code>
Nombre de clés	<code>len(dico)</code>

La recherche dans un dictionnaire se fait en cout constant

Propriétés

Chaînes de caractère

Création d'une chaîne	<code>ch="texte"</code>
Nombre de caractères	<code>len(ch)</code>
Accès au caractère i	<code>ch[i]</code>
Modification d'un caractère	△ Impossible
Slicing	<code>ch[i:j]</code> <i>ch[i:] : De i à la fin</i>
Concaténation	<code>ch1+ch2</code>
Répétition	<code>ch * n</code>
Découpage selon un séparateur s	<code>ch.split(s)</code>
Fusion selon un séparateur s	<code>ch.join(s)</code>

Piles

Opérations

- Création
- Empilement
- Dépilement
- Longueur
- Test si vide

PYTHON n'est pas adapté aux piles

⇒ On utilise les listes

Une file est une pile renvoyant le premier introduit

Arbres

- Un arbre est modélisé par une liste de listes donnant pour chaque élément ses voisins
- Un graphe est un ensemble de liens pouvant être orientés
On le modélise souvent par une matrice_{liste} adjacente donnant les liens aux voisins

- DEF: Les algorithmes récursifs sont des algorithmes basés sur un principe de récurrence
 La fonction s'appelle elle-même sous certaines conditions
- Les appels s'accumulent jusqu'à ce que l'un d'eux renvoie une valeur ce qui résoudra d'autres
 ⚠ Il est important de s'assurer de la terminaison
 ⇒ A une certaine condition l'appel renvoie une valeur *Souvent les conditions initiales*
 - Le nombre d'appels est limité à 1000 par *Python*, on peut l'augmenter
 Module sys : `sys.setrecursionlimit`



Pour montrer la terminaison ou la complexité on utilisera souvent des suites et des récurrences

Inconvénients du récursif

- Coûts cachés *De complexité importante (non $O(1)$)*
- Appels identiques
On peut mémoriser *Garder les résultats en mémoire, souvent à l'aide d'un dictionnaire*

Diviser pour mieux régner

- **Diviser** : On découpe le problème en problèmes indépendants
- **Régner** : On résout les sous-problèmes
- **Combiner** : On combine les solutions du sous-problème

```
def hanoi(n,o,i,d): #On cherche a amener les elements de o a d
    if n==1:
        print("De",o,"a",d)
    else:
        hanoi(n-1,o,d,i)
        print("De",o,"a",d)
        hanoi(n-1,i,o,d)
```


1 Vocabulaire

Définition

DEF: Tri **en place** : La liste est triée par le seul effet de permutations de ses termes
 DEF: La **complexité moyenne** est l'espérance de la complexité de l'algorithme
 Par défaut on choisira une loi uniforme



Le tri en place ne renvoie rien et ne fait que modifier la liste

Propriétés

Complexité des algorithmes étudiés

Algorithme	Pire des cas	En moyenne	Meilleur des cas	Coût spatial
Tri par sélection	n^2	n^2	n^2	1
Tri par insertion	n^2	n^2	n	1
Tri rapide	n^2	$n \ln n$	$n \ln n$	n <i>Pire des cas</i>
Tri fusion	$n \ln n$	$n \ln n$	$n \ln n$	n



Dans des cas particuliers, certains algorithmes de tris sont bien plus efficaces



Tri postal pour une liste à valeurs dans un intervalle d'entiers
 On forme un dictionnaire des fréquences d'apparition

2 Tri par sélection *Selection sort*

Propriétés

- On recherche les plus petits éléments dans l'ordre pour les placer au début de la liste
- **Complexité**
 - $\sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} O(1) = O(n^2)$ dans tous les cas




```
def triSelection(t):
    n=len(t)
    for i in range(n-1):
        ind = i
        #Recherche de la position
        for k in range(i+1,n):
```

```

    if t[k] < t[ind]:
        ind = k
    t[i], t[ind] = t[ind], t[i]

```

3 Tri par insertion *Insertion sort*

- En parcourant la liste on place les éléments à leurs positions relatives respectives
-  Tri naturel des cartes
- **Complexité**
 - Dans le meilleur des cas, la boucle tourne à vide : $O(n)$
 - Dans le pire des cas : $O(n^2)$ cf Tri sélection

```

def triInsertion(t):
    n = len(t)
    for i in range(1, n):
        ind = i
        # On positionne l'element parmi les precedents
        while ind > 0 and t[ind-1] > t[ind]:
            t[ind-1], t[ind] = t[ind], t[ind-1]
            ind -= 1

def triInsertionDecalage(t):
    n = len(t)
    for i in range(1, n):
        ind = i
        a = t[i]
        # Decalage vers la droite
        while ind > 0 and t[ind-1] > t[i]:
            t[ind] = t[ind-1]
            ind -= 1
        # Insertion a sa place
        t[ind] = a

```



Toujours mettre la condition sur l'indice en premier dans le cas de plusieurs conditions

4 Tri rapide *Quick sort*

- On choisit le premier élément comme pivot
- On place tous les éléments inférieurs à sa gauche dans la liste *On le met à sa place réelle*
- On applique récursivement aux listes de gauche et de droite
- **Complexité**

— $O(n \ln n)$ dans le meilleur des cas



- On considère $u_k = C_{2^k} \Rightarrow u_k = O(2^k) + 2u_{k-1}$
- $\frac{u_k}{2^k} = \frac{u_{k-1}}{2^{k-1}} + O(1) \Rightarrow u_k = O(k2^k)$ *Télescope*
- Par croissance de C_n , on encadre entre deux puissances de 2 $C_n = O(n \log_2 n) = O(n \ln n)$

```
def triRapide(t):
    n=len(t)
    if n<=1:
        return t
    else:
        tinf,tsup=[],[]
        #Separation par rapport au pivot t[0]
        for i in range(1,n):
            if t[i]<t[0]:
                tinf.append(t[i])
            else:
                tsup.append(t[i])
        #Concatenation des sous-listes
        return triRapide(tinf)+[t[0]]+triRapide(tsup)
```

5 Tri fusion *Merge sort*

- On coupe la liste à la moitié
- On trie chaque sous liste récursivement
- On fusionne les listes triées
- **Complexité**
 - $O(n \ln n)$ dans tous les cas *Cf Tri rapide*

```
def fusion(t1,t2):
    n1,n2=len(t1),len(t2)
    fus=[]
    i1,i2=0,0
    for i in range(n1+n2):
        #On pioche dans t1 si t2 vide ou l'element de t1< l'element de t2
        if (i1<n1 and i2<n2 and t1[i1]<=t2[i2]) or i2==n2:
            fus.append(t1[i1])
            i1+=1
        else:
            fus.append(t2[i2])
            i2+=1
    return fus

def triFusion(t):
    n=len(t)
    if n<=1:
        return t
```

```
else:  
    tinf,tsup=triFusion(t[:n//2]),triFusion(t[n//2:])  
    return fusion(tinf,tsup)
```

1 Résolution d'équations

1.1 Zéros d'une fonction par dichotomie

On effectue une série de bisections sur le segment en restreignant l'intervalle d'étude au morceau contenant la solution

⚠ Il faudra adapter fonction à la fonction étudiée \Rightarrow Tableau de variation

```
def bisection (f,a,b,eps):
    while b-a>eps:
        if f((a+b)/2)<0:
            a=(a+b)/2
        else:
            b=(a+b)/2
    return a
```

python

1.2 Zéros d'une fonction par la méthode de Newton

```
def newton(f,df,x0,eps):
    while f(x0-eps)>0:
        x0=x0-f(x0)/df(x0)
    return x0
```

python

On étudie la suite des points d'intersection des dérivées en $f(u_n) : u_{n+1} = u_n - \frac{f(u_n)}{f'(u_n)}$

Elle converge vers la solution de $f(x) = 0$

⚠ Il faudra adapter la condition d'arrêt à la fonction étudiée \Rightarrow Tableau de variation

1.3 Zéros d'une fonction par la fonction fsolve

Il faudra préciser une valeur de départ à la fonction

```
import scipy.optimize as sco
f=lambda x:np.exp(x)-1/3
sco.fsolve(f,2)
```

python

```
import numpy as np
import scipy.optimize as sco
def F(v):
```

python

```

    return v[0]**2+v[1]**2-1,3*v[0]+2*v[1]-1
sco.root(f,[0,0])
sol=sco.root(f,[0,0])
sol.x #Renvoie le tableau des solutions

```

On peut adapter le procédé à des fonctions vectorielles

2 Calcul intégral approché

2.1 Méthode des rectangles

On approche l'aire de la fonction par une suite de rectangles

$$\int_a^b f(t)dt - \frac{b-a}{n} \sum_{k=0}^{n-1} f(a_k) = O\left(\frac{1}{n}\right)$$

```

def rectangles(f,a,b,n):
    pas,s=(b-a)/n,0
    for i in range(n):
        s=s+f(a+k*pas)
    return (pas*s)

```

2.2 Méthode des trapèzes

On approche l'aire de la fonction par une suite de rectangles

$$\int_a^b f(t)dt - \frac{b-a}{2n} \sum_{k=0}^{n-1} (f(a_k) + f(a_{k+1})) = O\left(\frac{1}{n^2}\right)$$

```

def trapezes(f,a,b,n):
    pas,s=(b-a)/n,0
    for k in range(1,n):
        s=s+f(a+k*pas)
    return (pas*s+pas*(f(a)+f(b))/2)

```

2.3 Méthode de Newton-Coates

```

import scipy as sci
sci.quad(f,inf,sup)

```

On peut aussi approximer la fonction par son polynôme interpolateur

La fonction revoie l'approximation et une majoration de l'erreur

3 Résolution approchée d'une équation différentielle

3.1 Ordre 1

On cherche à résoudre $y' = f(y, t)$

On approxime $y(t + \tau) \approx y(t) + \tau y'(t) = y(t) + \tau f(y(t), t)$

Par récurrence $y_{k+1} = y_k + \tau f(y_k, t_k)$ où $t_{k+1} = t_k + \tau$

python

```
def euler (f,t0,T0,y0,nbpoints):
    tau,T,Y=(T0-t0)/(nbpoints-1),np.linspace(t0,T0,nbpoints),[y0]
    for k in range (nbpoints-1):
        Y.append (Y[k]+ tau*f(T[k],Y[k]))
    plt.plot(T,Y,linewidth=2,marker='o',label=nbpoints)
    plt.legend(loc='lower right')
    plt.show()
```

Le programme précédent peut aussi être appliqué à des vecteurs mis sous forme array

python

```
def f(X):
    return np.array ([-X[1],X [0]])
def euler(X0,t,n):
    res=np.zeros([2,n +1])
    res[:,0]=X0
    for i in range(1,n+1):
        res[:,i]=res[:,i-1]+(t/n)*f(res[:,i-1])
    return res
```

3.2 Ordres supérieurs

On exprime l'équation $y^{(n)} = f(y, \dots, y^{(n-1)}, t)$ comme $Y = [y^{(0)}, \dots, y^{(n-1)}]^T = \Phi(Y, t)$

Exemple : $y'' = -\sin(y)$ avec $y(0) = 1$ et $y'(0) = 0$. On a $\begin{pmatrix} y' \\ y'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y' \\ \sin(y) \end{pmatrix}$

python

```
def euler(T,n):
    Y, tau=[[1 ,0]],T/(n-1)
    for k in range(n-1):
        [y,yp]=Y[-1]
        y,yp=y+tau*yp,yp-tau*np.sin(y)
        Y.append([y,yp])
    return Y

Y=euler(15,10000)
t=np.linspace(0,15,10000)
y=[Y[k][0] for k in range(len(Y))]
plt.plot(t,y,'red ',linewidth=2)
plt.show()
```

3.3 Méthodes de Runge-Kutta

La méthode de Runge-Kutta est une méthode d'Euler affinée et est utilisée dans la fonction `odeint`

```
import numpy as np
import scipy.integrate as sci
import matplotlib.pyplot as plt

f=lambda y,t:np.sin(y**2)
T=np.linspace(0,7,1000)
Y=sci.odeint(f,0.25,T)
plt.plot(T,Y,'red ', linewidth=2)
```


1 Introduction et modèle relationnel

DEF: La gestion et l'accès à une base de données sont assurés par un ensemble de programmes qui constitue un **système de gestion de bases de données**_{SGBD}

- Architecture des serveurs
 - Client-serveur : Les utilisateurs sont connectés au serveur
 - Trois-tiers : Les utilisateurs sont connectés au serveur par un intermédiaire

DEF: Dans le modèle relationnel : la base de données est structurée en un nombre fini de **relations**_{Tableaux}

Dénomination en SQL	Définition
Relation	Tableau
Enregistrement	Ligne
Attribut	Nom des colonnes
Domaine	Type
Schéma relationnel	Ensemble de relations _{Attributs et Domaine}

DEF: On appelle **clé candidate** tout attribut ou ensemble d'attributs d'une relation permettant d'identifier chaque enregistrement de manière unique

On introduira souvent un identifiant

DEF: On appelle **clé primaire** d'une relation la clé candidate retenue

Si elle est utilisée comme attribut d'une autre relation, elle sera **extérieure** à celle-ci

2 Algèbre relationnelle

Opération	Notation	Explication
Réunion	$\mathcal{R}_1 \cup \mathcal{R}_2$	Réunion des enregistrements
Intersection	$\mathcal{R}_1 \cap \mathcal{R}_2$	Intersection des enregistrements
Privé	$\mathcal{R}_1 \setminus \mathcal{R}_2$	\mathcal{R}_1 privé des enregistrements de \mathcal{R}_2
Projection	$\pi[A_1, \dots, A_2](\mathcal{R}_1)$	Suppression des attributs absents de la liste
Sélection	$\sigma[C](\mathcal{R}_1)$	Suppression des enregistrements ne vérifiant pas C
Produit cartésien	$\mathcal{R}_1 \times \mathcal{R}_2$	Toutes les combinaisons des enregistrements possibles
Jointure	$\mathcal{R}_1 \bowtie [C] \mathcal{R}_2$	Produit cartésien privé des enregistrements ne vérifiant pas C

3 SQL

Opération	Commande
Projection	<code>SELECT A1,...,AN FROM R</code>
Ordonner	<code>ORDER BY ASC / DESC</code>
Sélection	<code>SELECT A1,...,AN FROM R WHERE C</code>
Alias	<code>SELECT A AS A2 FROM R</code>
Jointure	<code>SELECT A1,...,AN FROM R1 JOIN R2 ON C</code>
AutoJointure	<code>SELECT A1,...,AN FROM R N1 JOIN R N2 ON C</code>
Appartenance à un attribut	<code>IN</code>
Union	<code>UNION</code>
Intersection	<code>INTERSECT</code>
Privation	<code>EXCEPT</code>

⚠ Lors d'une jointure, il ne faut surtout pas oublier d'attributs communs

Fonction d'agrégation	Résultat
<i>Calculs sur les attributs</i>	
<code>COUNT(*)</code>	Nombre de lignes de la relation
<code>COUNT(A)</code>	Nombre de lignes remplies dans <i>A</i>
<code>SUM(A)</code>	Somme de <i>A</i>
<code>AVG(A)</code>	Moyenne de <i>A</i>
<code>MAX(A)</code>	Maximum de <i>A</i>
<code>MIN(A)</code>	Minimum de <i>A</i>

- On les utilise en faisant des regroupements
`SELECT fonction,attribut(s)FROM relation GROUP BY attribut(s)`
- Si la condition ne porte pas sur les valeurs de la fonction, un `WHERE` peut être utilisé, sinon
`SELECT fonction,attribut(s)FROM relation GROUP BY attribut(s)HAVING condition`
- La variante `COUNT DISTINCT` renvoie le nombre d'enregistrements distincts
- On peut imbriquer plusieurs requêtes, souvent à l'aide de `WHERE` ou `HAVING`

Implémentation en Python

Librairie	<code>sqlite3</code>
Connexion à la base de données	<code>conn=sqlite3.connect('nom.db')</code>
Curseur	<code>c=conn.cursor()</code>
Exécution de la capsule	<code>c.execute('commande')</code>
Récupération du résultat	<code>print(c.fetchall())</code>

VIII Lettres

1 Le Banquet

Discours de Phèdre

- Eros est avant tout un « *Dieu vénérable* »
- Eros articule son discours autour de trois points pour expliquer cet adjectif
 - Noble *Le plus ancien*
 - Grand *Sa présence rend les choses merveilleuses*
 - Utile *Effets positifs sur le comportement moral des hommes : Recherche du beau ⇒ Bien*
- Eros donne aux amants un esprit de Sacrifice *Exemple d'Alceste et Achille ≠ Orphée*

Propriétés

Discours de Pausanias

- Eros est un dieu intrinsèquement neutre *Pas de valeur morale intrinsèque - Tout dépend de l'intention*
- Chaque relation entre aimé et amant est unique et il est difficile de lui affubler une valeur morale
- Il n'y a pas un Eros mais deux associés à chaque Aphrodite :
 - Eros vulgaire *Hétérosexuel, Corps, Réalisation > Intention ⇒ Traduit d'un « Appétit » Epithumia*
 - Eros céleste *Masculin, Âme, Beauté de l'intention*
- Pédérastie : Tout dépend de la manière dont on pratique la pédérastie *L'un ou l'autre Eros*
Position d'Athènes *L'aimé doit s'améliorer par l'amant Double émulation à la vertu*

Propriétés

Discours d'Eryximaque

- Universalise la part de l'amour dans le cosmos
- Discours imprégné de science et méthodique du bon médecin *Favorise le bon Eros*
- Trois arguments
 - Amour présent chez tous les êtres vivants *Humains, animaux et plantes* pour réunir les contraires
 - L'amour est associé à la paix et l'harmonie *En unifiant les contraires* trouvables partout *Santé-Arts*
 - L'amour surplombe tous les arts et toutes les disciplines *Médecine-Arts-Sciences-Sport-Agriculture*
- Vision pragmatique de la religion *Pieu = Reconnaître le bon Eros Celui qui assure l'équilibre*

Propriétés

Discours d'Aristophane

- Introduction du rire et du mythe dans le discours
- Mythe d'Aristophane
 - À l'origine l'homme était une boule *3 types : Homme, Femme, Androgyne*
 - Les hommes boules entreprennent d'escalader les cieux et sont punis en étant coupés en deux
 - Les hommes passent leur temps à rechercher leur moitié *Arrêtent de se nourrir et de travailler*
 - Zeus déplace les organes sexuels, permettant l'assouvissement du désir par l'union sexuelle
- Deux **guérisons** par l'amour
 - L'amour guérit un manque par la reconstitution provisoire de **l'unité**
 - L'amour garantit le fonctionnement de la **cité**

Propriétés

- La dimension morale de son discours est affirmée : Il faut respecter les dieux
- L'amour permet de retrouver une unité originaire et n'a rien à voir avec une altérité
- Le Discours fonctionne comme un intermède

Discours d'Agathon

- Reproche aux autres de s'attarder sur les effets de l'amour au lieu de s'intéresser à sa nature
- Discours très bien construit *Parties-Arguments-Exemples*
- Trois arguments
 - Beautés extérieures d'Eros *Jeune* Car instaure la paix parmi les Dieux - *Délicat-Ondoyant* Changeant et imperceptible
 - Vertus d'Eros *Justice-Modération-Courage-Sagesse*
Monde gouverné par la nécessité → Monde gouverné par l'amour
 - Eros comme dieu enchanteur et guide des hommes

Discours de Socrate

- Point culminant du dialogue traduisant des idées de Platon
- Diotime est une prêtresse ⇒ Eros s'exprime lui-même par sa bouche *Malgré longue chaîne de transmission*
- Diotime ne profère pas un discours car Socrate synthétise divers moments de dialogue
- **Plan** du dialogue
 - Nature démonique et généalogie d'Eros *Fils de Poros et Penia*
 - L'amour veut la possession éternelle des belles et bonnes choses
 - La besogne de l'amour est la réalisation de ce désir d'immortalité et d'éternité par la fécondité *Corps et âme Poètes, inventeurs*
⇒ Définir l'immortalité par des termes féminins *Se réalise dans l'accouchement*
 - L'amour comme initiation *Étapes initiatiques : Corps → Occupations → Connaissance → Beauté en soi Science suprême*
L'initié est celui qui est aimé des dieux
- **Thèses** principales
 - Eros est un *Daimon* *Intermédiaire* et non un Dieu *Ni Bon ni beau ni laid ni mauvais*
 - Recours au mythe : Généalogie et conception d'Eros *Caractéristiques issues des deux parents*
 - Parenté indirecte entre l'amour et la philosophie *Philosophe ni ignorant ni sage mais désir de savoir*
 - Eros n'est pas désir de beau et de bon mais d'immortalité
→ Amour = Désir de possession éternelle
 - Immortalité s'incarne pour le humain dans la procréation *Par le corps et par l'âme*
 - Diotime propose une révélation *Ascension érotique* du monde sensible au monde des idées
L'amour est une expérience à la fois érotique et religieuse par laquelle on devient l'aimé des dieux

Discours d'Alcibiade

- Alcibiade propose un règlement de compte et un discours qui est dicté par l'ivresse
Son discours qui ne devrait être réservé qu'aux dieux
- Socrate apparaît comme celui qui suscite la honte *Socrate est l'incarnation de la conscience d'Alcibiade*
- Alcibiade dresse un portrait ambivalent de Socrate
 - Compare Socrate aux silènes *Sculpture cachant derrière une laideur des figurines divines*
 - Comparaison avec le satyre Marsyas *Socrate a sa voix comme instrument de musique ⇒ Charme*
 - Alcibiade insiste sur les effets de Socrate sur lui *Transport et honte*
 - Tentatives d'Alcibiade pour capturer Socrate
 - Le marché de dupe qu'Alcibiade lui propose
 - Les qualités physiques de Socrate

1 La Chartreuse de Parme¹⁸³⁹ - Roman d'aventures

- « Il sourit, elle rougit profondément »
- « Ainsi, sans conséquence et pour une soirée permettez-moi de jouer auprès de vous le rôle d'amoureux »
- ▷ « Songe qu'une proclamation, qu'un caprice du coeur précipite l'homme enthousiaste dans le parti contraire à celui qu'il a servi toute sa vie »
- « Elle me demandera des transports, de la folie, et je n'aurais toujours à lui offrir que l'amitié la plus vive, mais sans amour »
- « Il suffit de proférer un mensonge, il suffit de dire à une femme charmante et peut-être unique au monde, et pour laquelle j'ai l'amitié la plus passionnée : Je t'aime, moi qui ne sais pas ce que c'est que d'aimer d'amour »
- ▷ « Si Fabrice ne l'eut pas tant aimée, il eût bien vu qu'il était aimé, mais il avait des doutes mortels à cet égard »
- ▷ « L'amour observe des nuances invisibles à l'oeil indifférent, et en tire des conclusions infinies »
- ▷ « J'étais amoureux de l'amour [...] mais il paraît que la nature m'a refusé un coeur pour aimer »
- ▷ « Plus convaincu que jamais que sa destinée le condamnait à ne jamais connaître la partie noble et intellectuelle de l'amour »
- ▷ Prince « Avec un peu de bonne politique il ne serait pas impossible d'en fait un jour ma maitresse »
Pour les utilitaires la politique est un moyen d'accéder à l'amour
- ▷ « La nature m'a privé de cette sorte de folie sublime »
- « Il avait cette joie suprême désespérée d'être aimé par l'être divin qui occupait toutes ses pensées »
- « Tous ces menteurs du monde en parlent comme une source de bonheur »
- ▷ « Ce qu'on appelle amour, [...], serait-ce encore un mensonge »
- ▷ « Elle était si belle, à demi vêtue et dans cet état d'extrême passion, que Fabrice ne put résister à un mouvement presque involontaire. Aucune résistance ne fut opposée. » Rapport sexuel avec pudeur
- « C'est moi, lui dit une voix chérie, qui suis venue ici pour te dire que je t'aime, et pour te demander si tu veux m'obéir »
- « Entre ici, ami de mon coeur » Le rapprochement physique a toujours lieu

2 Le Banquet³⁸⁰ - Dialogue philosophique

- ▷ SOCRATE : « Je vais souper chez Agathon. [...] Voilà pourquoi je me suis fait beau, car je désire être beau pour aller chez un beau garçon »
- ▷ SOCRATE : « Ce serait une aubaine, Agathon, si le savoir était de nature à couler du plus plein vers le plus vide, pour peu que nous nous touchions les uns les autres, comme c'est le cas de l'eau qui par l'intermédiaire d'un brin de laine, coule de la coupe la plus pleine vers la plus vide »
- ▷ SOCRATE : « Moi, qui déclare ne rien savoir sauf sur les sujets qui relèvent d'Eros »
- ▷ PHÈDRE : « Car le principe qui doit inspirer pendant toute leur vie les hommes qui cherchent à vivre comme il faut, cela ne peut être ni les relations de famille, ni les honneurs, ni la richesse, ni rien d'autre qui les produise, mais cela doit être au plus haut point l'amour »
- ERYXIMAQUE : « La médecine est donc toute entière gouvernée par ce dieu et il en va de même pour la gymnastique et pour l'agriculture »
- ▷ PHÈDRE : « L'amant est une chose plus divine que l'aimé puisqu'un dieu l'inspire »
- PAUSANIAS : « Si l'on accepte d'être au service de quelqu'un en pensant que par son intermédiaire on deviendra meilleur dans une forme de savoir quelconque ou dans un autre domaine, cet esclavage accepté

n'a rien de honteux et ne relève pas de la flatterie »

- ▷ ARISTOPHANE : « *Aussi est-ce au souhait de retrouver cette totalité, à sa recherche, que nous donnons le nom amour »*
- SOCRATE : « *Ce qui attire l'amour, c'est ce qui est réellement beau, délicat, paraît, c'est à dire ce qui dispense le bonheur le plus grand »*
- ▷ SOCRATE : « *L'objet de l'amour c'est, en somme, d'avoir à soi ce qui est bon toujours »*
- SOCRATE : « *Voilà donc quelle est la droite voie qu'il faut suivre dans le domaine des choses de l'amour ou sur laquelle il faut se laisser conduire par un autre : c'est en prenant son point de départ dans les beautés d'ici-bàs pou aller vers cette beauté-là , de s'élever toujours, comme au moyen d'échelons, en passant d'un seul beau corps à deux, de deux beaux corps à tous les beaux corps, et des beaux corps aux belles occupations, et des occupations vers les belles connaissances qui sont certaines, puis des belles connaissances qui sont certaines vers cette connaissance qui constitue le terme, celle qui n'est autre que la science du beau lui-même, dans le but finalement de connaître la beauté en soi »*
- ▷ SOCRATE : « *Tous les êtres humains sont gros dans leur corps et dans leur âme, et, quand nous avons atteint le terme, notre nature éprouve le désir d'enfanter »*
- ▷ SOCRATE : « *Ce que tu me demandes Alcibiade, c'est comme troquer l'or contre le cuivre »* *Amour des idées > Amour des corps*
- ▷ SOCRATE : « *C'est pour assurer leur immortalité que cette activité sérieuse qu'est l'amour ressentit à tous les êtres »*
- ▷ ALCIBIADE : « *C'est au coeur [...] que j'ai été frappé et mordu par les discours de la philosophie »*

3 Le Songe d'une nuit d'été¹⁵⁹⁴ - Pièce baroque

- ▷ THÉSÉE : « *Je t'ai courté avec mon épée et conquis ton amour en te faisant violence »*
- ▷ HERMIA : « *Je ne sais quelle puissance me rend téméraire »*
- ▷ HÉLÉNA : « *L'amour ne voit pas avec les yeux, mais avec la pensée; ainsi on peint aveugle Cupidon ailé »*
- LYSANDRE : « *Mais aujourd'hui où je touche la cime de l'humaine lucidité. La raison devient le guide de ma volonté et me conduit vers vos yeux »*
- ▷ BOTTOM : « *Il me semble madame que vous ayez viens peu de raison pour cela. Et d'ailleurs à dire la vérité, la raison et l'amour ne vont guère de compagnie de nos jours »*
- OBÉRON : « *Ce qu'à ton réveil tu verras, pour amour vrai tu le prendras »*
- ▷ LYSANDRE : « *Quand parlent des amoureux c'est à l'amour d'interpréter le sens »*
- OBÉRON : « *Quand ils se réveilleront, toute cette dérision leur paraîtra un songe, une vaine vision »*
- ▷ THÉSÉE : « *Les amoureux et les fous ont des cerveaux bouillants, des fantaisies visionnaires, qui conçoivent plus de choses que la froide raison n'en perçoit »*
- ▷ THÉSÉE : « *Le fou, l'amoureux et le poète sont d'imagination tout entiers pétris »*



Pas de renvoi aux oeuvres du programme des deux années

1 Mines Ponts

Introduction

Méthode

- *Le texte sur lequel j'ai travaillé est un extrait de ... écrit par ... et publié en Je commencerai par présenter ce texte avant d'en faire une analyse de détail*
- Présentation de la thèse défendue et de son enjeu
- Présentation de la structure argumentative *Fournir numéros de lignes et de paragraphes*
- *Je vais maintenant passer à l'analyse de détail*

Analyse de détail

Méthode

- On utilise la troisième personne *L'auteur pense que*
- Analyse méthodique de l'argumentation en suivant l'ordre du texte
- Ne pas multiplier les remarques d'ordre stylistique
- Conclusion
- *Ce texte dont je viens de faire l'analyse, défend dans le n° paragraphe l'idée que Cette idée qui a retenu mon attention et fera l'objet de mon commentaire*

Vocabulaire de l'argumentation

Exemple

- | | |
|----------------------|------------------------------------------|
| – Thèse | – Raisonnement par l'absurde |
| – Thèse adverse | – Syllogisme |
| – Argument | – Argument d'autorité |
| – Exemple | – Argument à contrario |
| – Lieu commun | – Elargissement ou restriction du propos |
| – Paradoxe | – Bilan partiel |
| – Démarche déductive | – Relance de réflexion |
| – Démarche inductive | – Transition |
| – Polémique | – Liens et relations logiques |
| – Invective | – Satire et ironie |

Commentaire

Méthode

- Introduction *Questions de problématique - Annonce de plan*
- Développement *Deux ou trois parties de chacune 2-3 arguments, exemples pas trop connus, Transitions entre chaque partie*
- Conclusion *Résumé et position personnelle ferme*

2 Polytechnique

Résumé

- *Le texte qui m'a été proposé a été écrit par ... Il est extrait de ... paru en ...*
Je ferai tout d'abord le résumé de ce texte



Même système d'énonciation que le texte

Commentaire d'ensemble

- Présenter les enjeux du texte
- Dégager une idée du texte et en justifier le choix
- Proposer une problématique et un plan
- Développement *Exemples précis et développés*
- Conclusion *Bilan et position personnelle*

Introduction de la dissertation**⚠ Deux paragraphes**

- Accroche *Introduit le sujet*
- Présentation du sujet *Auteur - Citation - Source - Blabla sur l'auteur*
 - Citation courte : reprise entièrement
 - Citation longue : choix de certains éléments du sujet
- Analyse de la citation *Repérer et définir les mots clés - Expliciter les implicites - Repérer paradoxes*
Figures de style, jeux de mots, temps des verbes, registre
- Reformuler de manière synthétique la thèse brièvement *Distance critique*
- Problématique sous la forme d'une question *Trouver le paradoxe - Ce qui n'est pas évident*
- Présentation du Corpus *Souligner les titres - Manière chronologique*
 - Platon Banquet (-380) Dialogue philosophie
 - Shakespeare Songes d'une nuit d'été (1594) Pièce baroque
 - Stendhal La Chartreuse de Parme (1839) Roman d'aventure et d'amour sublime
- Annonce du plan *Différents verbes d'introduction -*

Méthode

Construire un raisonnement - Méthode 3D

- Construire un raisonnement en trois points
 - Décrire *Certes* : Aller dans le sens du sujet
 - Discute *Cependant* : Prendre ses distances avec le sujet
 - Dépasser *Finalement* : Proposer une synthèse
- ⚠ Ne pas oublier le sujet

Méthode

Méthode pour le plan

- Le plan doit contenir trois parties illustrées par trois arguments *paragraphes*
- Un argument est lui-même illustré par au moins deux des trois oeuvres du programme

Méthode

Conclusion

- **Bilan**
Essayer de réfléchir laquelle des oeuvres se rapproche le plus de l'énoncé du sujet
On reformule le sujet pour chacune des oeuvres au programme
- **Ouverture** *Référence hors programme*

Méthode

IX Deutsch

Méthode

Introduction

- Accroche *Actualité, culture générale*
- Présentation du document/source *Orientation politique*
- Thème général
- Plan de l'oral
« Zuerst werde ich den Text erläutern, ihn anschließend kommentieren »

Méthode

Résumé

- Structure du texte *Résumé bref de chaque partie*
- Résumé du texte avec reformulation

Méthode

Commentaire

- Prolonger des points de réflexion du journaliste *Causes-conséquences, évolution, exemples*
- Prendre position par rapport à l'article

Exemple

Idées pour le commentaire

- Réactions personnelles
- Contexte
- Exemples
- Citation
- Critiquer & Justifier
- Parallèles
- Format du document
- Généralisation

Méthode

Conclusion

- Résumé bref du contenu du texte *Résumé*
- Résumé bref de l'enjeu du texte *Commentaire*
- Élargissement sur un thème voisin



L'approche doit être totalement objective *faits et points de vue*

Plan de la synthèse

- Titre descriptif *doit résumer le thème*
- Introduction
 - Accroche *Actualité, contexte*
 - Présentation des documents *nature*
 - Problématique générale
 - Plan
- Développement
 - Deux ou trois parties
 - Articulé autour de liens logiques entre les idées
 - Référence au texte sans longues citations
- Conclusion *Bilan*

Méthode

Idées de plans

- Avantages - Inconvénients
- Problème - Causes - Conséquences *Solutions*

Exemple



Il est important de confronter les documents
 – Idées qui se complètent, se renforcent, s'opposent
 On articule l'argumentation autour des liens logiques entre les documents



On ne commentera pas le style des documents

X English

Méthode

Introduction

- **Amorce**
- **Présentation** : « *This **type** from **source** attempts to give grounds to **thème*** »
- **Transition** : « *Let's start off with a summary* »

Méthode

Synthèse

- Points principaux du document reformulés *Exemples du document - Liens logiques*

Méthode

Commentaire

- **Transition** : « *I shall now comment upon the **type*** »
Il faut si possible justifier le plan du commentaire qui doit suivre
- **Annonce du plan** : « *I would like to dwell on some aspects, which, I think are worth commenting on* »
Le plan est annoncé sous forme de questions
- On annonce d'abord pour chaque point idée générale puis exemples

Exemple

Idées pour le commentaire

- Réactions personnelles
- Contexte
- Exemples
- Citation
- Critiquer & Justifier
- Parallèles
- Format du document
- Généralisation

Méthode

Conclusion

- **Résumé du débat** *Résumé et commentaire* : « *To put in a nutshell* »
- **Ouverture** *Parallèle ou réflexion personnelle*
- « *Thanks for listening* »

