

Remplace la discussion aux pages 38 et 39.

Résumons ce que nous avons vu jusqu'ici. On a écrit le bilan pour l'entropie :

$$\dot{S} = \Pi_S + I_S$$

Le premier terme décrit la production interne d'entropie, le deuxième un changement d'entropie dû à un processus réversible avec le monde extérieur.

On a écrit un bilan pour l'énergie interne :

$$\dot{U} = P_W + P_Q + P_C$$

Ces puissances expriment les différences qu'on distingue entre les processus de type travail, chaleur et transfert de matière. Pour être cohérent avec la description faite au chapitre 10 qui concerne les milieux continus, nous devons restreindre  $P_Q$  et  $P_C$  à des processus réversibles. Cela veut dire que dans notre approche thermodynamique, au moment de définir le système, nous devons définir l'enceinte du système de telle manière que les processus qui ont lieu à cette enceinte soient tous des processus réversibles.

Nous avons décidé de prendre comme variable d'état l'entropie, le volume et les quantités de matière. Donc, nous avons

$$U(S, V, N_A, \dots, N_n)$$

En anticipation de toutes les déductions que nous allons faire avec notre formalisme thermodynamique, nous appelons les variables conjuguées correspondantes température, (-) la pression et les potentiels chimiques  $\mu_A$  des substances numérotées par l'indice  $A$ . La notion de potentiel chimique reste à explorer, ce que nous ferons au chapitre 3 et 8 essentiellement.

Les quantités de substances évoluent dans le temps à cause de deux mécanismes distincts. D'une part, il peut y avoir un changement de la quantité de substance  $A$  par un processus d'échange de matière avec l'extérieur. Ce processus doit être réversible à cause de la convention que  $P_C$  est réversible. Le taux de changement de substance  $A$  par ce processus sera noté  $I_A$ . De plus, des réactions peuvent avoir lieu dans le système qui changent la quantité de matière  $A$ . Nous noterons cette contribution au taux de changement de  $N_A$  :  $\Pi_A$ . Ainsi nous avons une équation de bilan pour la quantité de matière  $A$  qui s'écrit :

$$\dot{N}_A = I_A + \Pi_A$$

Nous étudierons la modélisation de  $\Pi_A$  au chapitre 10.

On conçoit bien que le transfert de matière décrit par  $I_A$  va contribuer à changer l'énergie interne et que c'est le potentiel chimique (dérivée partielle de  $U$  par rapport  $N_A$ ) qui va déterminer de combien change  $U$  pour un apport  $I_A dt$  de matière pendant le temps  $dt$ . Notons  $\mu_A^{(ext)}$  le potentiel chimique de la matière qu'on introduit dans le système et  $\mu_A$  son potentiel chimique dans le système. On verra au chapitre 3 que si  $\mu_A^{(ext)} \neq \mu_A$ , alors le processus est irréversible. Nous avons donc, en anticipation de ce résultat, que,

$$P_C = \sum_A \mu_A I_A$$

En rassemblant tous ces bilans, nous arrivons à l'égalité suivante :

$$\dot{U} = T\Pi_S + TI_S - p\dot{V} + \sum_A \mu_A \Pi_A + \sum_A \mu_A I_A = P_W + P_Q + \sum_A \mu_A I_A$$

On en déduit l'expression suivante pour  $\Pi_S$  :

$$\Pi_S = \frac{1}{T} \left( P_W + p\dot{V} - \sum_A \mu_A \Pi_A + P_Q - TI_S \right)$$

Or, on a stipulé que  $P_Q$  et  $I_S$  devaient correspondre à des processus réversibles. Par conséquent, la contribution thermique  $P_Q - TI_S$  à la production d'entropie doit être nulle, ce qui implique,

$$P_Q = TI_S$$

Il reste alors,

$$\Pi_S = \frac{1}{T} \left( P_W + p\dot{V} - \sum_A \mu_A \Pi_A \right)$$

Lorsqu'il n'y a pas de réactions chimiques, il ne reste que,

$$\Pi_S = \frac{1}{T} (P_W + p\dot{V})$$

Lorsque les processus mécaniques sont réversibles et s'il y a des réactions chimique, on a la production interne d'entropie,

$$\Pi_S = \frac{-1}{T} \sum_A \mu_A \Pi_A \tag{1}$$