

VIII - Réactions chimiques 7. Mélanges (de gaz) parfaits

Résumé Un mélange parfait (gaz ou liquide)
 l'espèce A $\mu_A(p, T, x_A) = \mu_A(p, T) + RT \ln x_A$

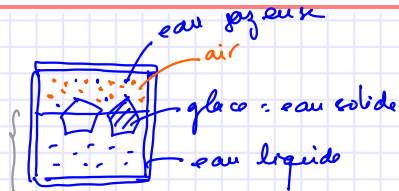
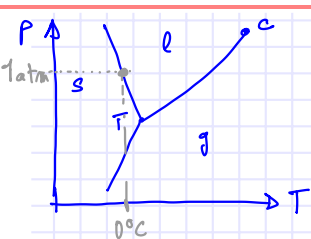
potentiel chimique de A dans le mélange à x_A
 mélange à p et T

pot chimique de A
 seule à p et T

Si on a un gaz $x_A = \frac{P_A}{P}$

Si on a un liquide pas de pression partielle des espèces
 mélange parfait seule la dilution de A influence x_A .

VIII - Réactions chimiques 7. Mélanges (de gaz) parfaits



$P = 1 \text{ atm}$

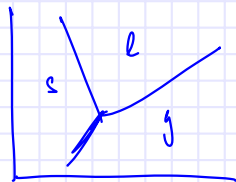
mélange eau / glace °C
 T_0

si on a de l'eau gaz $\Rightarrow$ 3 phases s, l, g = μ égaux

$$\mu_{es}(T_0, P_0) = \mu_{el}(T_0, P_0) = \mu_{eg}(T_0, P_0, x_{eg}) = \mu_{eg}(T_0, P_0) + RT \ln x_{eg} < 0$$

$\mu_{el}(P_0, T_0) = \mu_{es}(P_0, T_0)$

$$v = 2 + 2 - 3 = 1$$



en exercices $\Rightarrow$ montrer la loi de Raoult
pour et de conclure $P_{eg} = P_{sat}(T_1)$

Entropie de mélange (mélange parfait) (sans réactions)



A+B

$$S_{\text{mélange}}^{\text{mélange}} > S^A + S^B$$

entropie du mélange

 $S_{\text{mélange}}^{A+B}$

$$\text{entropie de mélange } \Delta S_{\text{mélange}} = S_{\text{mélange}}^{A+B} - S^A - S^B$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_A \mu_A dN_A \quad - \frac{\partial S}{\partial N_A} = \frac{\partial \mu_A}{\partial T} = -S_A$$

$$\frac{\partial (\mu_A(T, p, x_A))}{\partial T} = \frac{\partial (\mu_A(T, p) + RT \ln x_A)}{\partial T} = \underbrace{\frac{\partial \mu_A(T, p)}{\partial T}}_{-S_A(T, p)} + R \ln x_A = -S_A(T, p, x_A)$$

$$S_A(T, p, x_A) = S_A(T, p) - R \ln x_A$$

 T, p

$$\text{dans le mélange } S^H = \sum_A N_A S_A(T, p, x_A)$$

$$S^H = \underbrace{\sum_A N_A s_A(T, p, x_A)}_{\text{entropie du mélange}} = \underbrace{\sum_A \left(s_A(T, p) - R \ln x_A \right) N_A}_{\text{entropie des espèces avant mélange}} \quad (1)$$

entropie de mélange $\Delta S_{\text{mélange}} = \sum_A N_A s_A(T, p, x_A) - \sum_A N_A s_A(T, p)$

avec (1) $= \sum_A (-N_A R \ln x_A)$

$$\Delta S_{\text{mélange}} = -R \sum_A N_A \ln x_A \quad x_A < 1 \Rightarrow \ln x_A < 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{mélange}} > 0$$

entropie molaire de mélange $\frac{\Delta S_{\text{mélange}}}{N} = -R \sum_A \frac{N_A}{N} \ln x_A = -R \sum_A x_A \ln x_A$

Enthalpie de mélange (mélange parfait)



h après mélange.

$$h_A(T, p, x_A)$$

$$\text{avec } \mu_A = h_A - TS_A \Rightarrow h_A = \mu_A + TS_A$$

$$h_A(T, p, x_A) = \mu_A(T, p, x_A) + TS_A(T, p, x_A)$$

$$= \mu_A(T, p) + \cancel{RT \ln x_A} + T(S_A(T, p) - \cancel{R \ln x_A})$$

$$= \mu_A(T, p) + TS_A(T, p) = h_A(T, p)$$

Résumé : pour un mélange parfait

$$\mu_A(T, p, x_A) = \mu_A(T, p) + RT \ln(x_A)$$

$$s_A(T, p, x_A) = s_A(T, p) - R \ln(x_A)$$

$$\frac{S}{N} - \sum_A x_A s_A(T, p) = -R \sum_A x_A \ln(x_A)$$

$$h_A(T, p) = h_A(T, p, x_A)$$

8. Loi d'action de masse

caractérise l'équilibre de la réaction (a)
 les ν_{Aa} , les x_A avec les potentiels chimiques $\mu_A(T, p)$
 $G = (T, p, \{N_A\}) = \sum_A \mu_A N_A$ à l'équilibre $\frac{\partial G}{\partial \xi_a} = 0$ (1)

$$G = \sum_A N_A \mu_A(T, p, x_A) = \sum_A N_A (\mu_A(T, p) + RT \ln x_A) = \frac{\partial}{\partial \xi_a}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial \xi_a} = 0 &= \sum_A \frac{\partial N_A}{\partial \xi_a} \mu_A(T, p) + \sum_A \frac{\partial}{\partial \xi_a} (N_A RT \ln x_A) \quad x_A = \frac{N_A}{N} = \frac{N_A(\xi_a)}{N(\xi_a)} \\ &= \sum_A \nu_{Aa} \mu_A(T, p) + RT \left[\underbrace{\sum_A \frac{\partial N_A}{\partial \xi_a} \ln x_A}_{\sum_A \nu_{Aa} \ln x_A} + \underbrace{\sum_A N_A \frac{\partial}{\partial \xi_a} (\ln N_A - \ln N)}_B \right] \end{aligned}$$

A: $A: RT \sum_A \nu_{Aa} \ln x_A = RT \sum_A \ln x_A^{\nu_{Aa}} = RT \ln \left[\prod_A x_A^{\nu_{Aa}} \right]$ $\prod_A$: produit sur A

B: montrons $B = 0$ $B = \sum_A N_A \frac{\partial N_A}{\partial \xi_a} \cdot \frac{1}{N_A} - \sum_A N_A \frac{\partial N}{\partial \xi_a} \cdot \frac{1}{N}$

VIII - Réactions chimiques 8. Loi d'action de masse

$$\begin{aligned}
 B &= \sum_A \nu_{aA} - \sum_A \frac{N_A}{N} \frac{\partial (\sum_B N_B)}{\partial \sum_a} & N &= \sum_B N_B & \sum_A \frac{\partial N_A}{\partial \sum_a} &= \sum_B \frac{\partial N_B}{\partial \sum_a} = Y \\
 &= \sum_A \nu_{aA} - \sum_A x_A \left(\sum_B \frac{\partial N_B}{\partial \sum_a} \right) & & & &= \sum_B \nu_{aB} \\
 Y - \sum_A x_A Y &= Y [1 - \sum_A x_A] = Y [1 - 1] = 0
 \end{aligned}$$

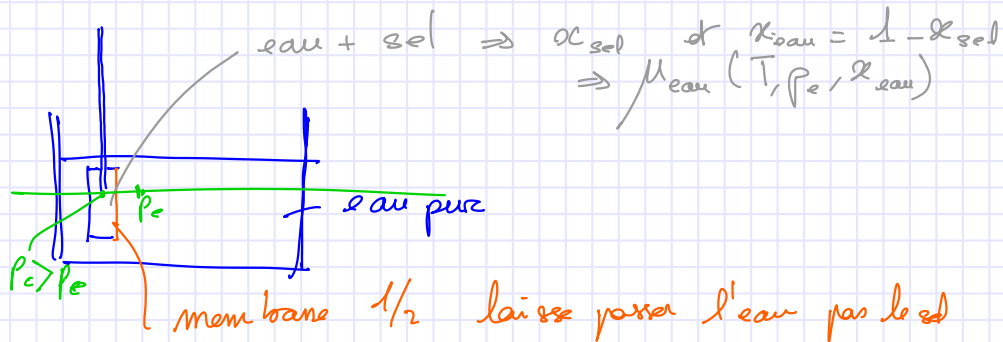
Reste A $\Rightarrow \frac{\partial G}{\partial \sum_a} = 0 = \sum_A \nu_{aA} \mu_A(T, p) + RT \ln \left[\prod_A x_A^{\nu_{aA}} \right]$

$$RT \ln \left[\prod_A x_A^{\nu_{aA}} \right] = - \sum_A \nu_{aA} \mu_A(T, p) \Rightarrow \ln \prod_A x_A^{\nu_{aA}} = - \frac{1}{RT} \sum_A \nu_{aA} \mu_A(T, p)$$

$$\prod_A x_A^{\nu_{aA}} = \exp \left[- \frac{1}{RT} \sum_A \nu_{aA} \mu_A(T, p) \right] = K_a \text{ coefficient de la réaction (a)}$$

$$\prod_A x_A^{\nu_{aA}} = K_a \text{ à l'équilibre de (a) loi d'action de masse.}$$

9. Osmose



IX - Transport

Prof. Cécile Hébert

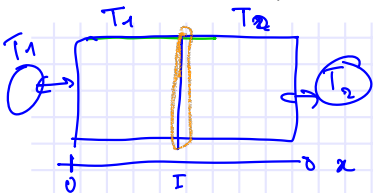
2 mai 2025

Plan du cours

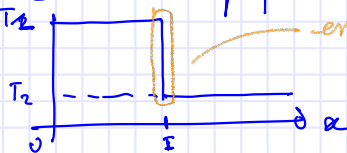
- I - Introduction
- II - Premier principe
- III - Second principe
- IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres
- V - Gaz parfait et gaz de van der Waals ; théorie cinétique des gaz
- VI - Changements de phases
- VII - Machines thermiques
- VIII - Thermochimie
- IX - Transport
- X - Physique statistique

1. Introduction
2. Outils mathématiques
3. Equation de continuité
4. Taux de production d'entropie
5. Loi de Fourier
6. Effusivité
7. Loi de Fick
8. Généralisation, formalisme de Onsager

1. Introduction, motivation

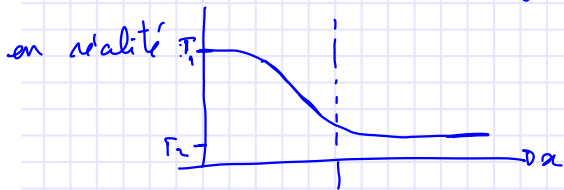


2 blocs en contact
à T_1 et T_2



profil de températures

entropie
créée à l'interface



$T(x)$ création de S se fait
dans l'intégralité des 2 blocs

cas général $T(x, y, z, t)$

non homogénéité de T spatiale

$\Rightarrow$ à l'origine d'un courant d'énergie
 $\Rightarrow$ inévitable une variation de T ...

De manière générale

Grandeur intensive non
uniforme



courant de grandeur extensive

potentiel électrique



courant de charge

température



courant d'entropie interne

potentiel chimique

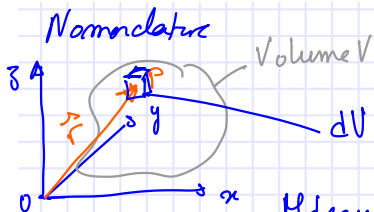


courant de matière

phénomènes irréversibles par nature ...

Grandeurs $\gamma(x, y, z, t)$ → besoin d'outils mathématiques!

IX - Transport 1. Introduction



$\vec{r}$ repère la position de P dans V

$$\vec{r} = \vec{OP} = x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z$$

Mécanique : $E_p(x, y, z)$

$$\vec{F} = -\vec{\text{grad}} E_p = -\vec{\nabla} E_p$$

E_p grandeur scalaire dépendant de x, y, z (t)

Ici : grandes scalaires et vectorielles fonctions de x, y, z et t

On appelle ces grandeurs des champs. scalaires ou vectoriels.

2. Outils mathématiques

gradient

Soit une fonction des coordonnées $F(x, y, z)$ $F(\vec{r})$ Gradient de F $\text{grad } F$ $\vec{\nabla} F = \frac{\partial F}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial F}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial F}{\partial z} \vec{e}_z$

$$\vec{\nabla} \begin{vmatrix} \partial/\partial x \\ \partial/\partial y \\ \partial/\partial z \end{vmatrix}$$

$$\vec{u} \cdot \vec{F} = F \vec{u} \begin{vmatrix} F_{ux} \\ F_{uy} \\ F_{uz} \end{vmatrix} \dots$$

$$\vec{\nabla} F \begin{vmatrix} \frac{\partial}{\partial x} F \\ \frac{\partial}{\partial y} F \\ \frac{\partial}{\partial z} F \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial F}{\partial x} = G_x(x, y, z) \\ \frac{\partial F}{\partial y} = G_y(x, y, z) \\ \frac{\partial F}{\partial z} = G_z(x, y, z) \end{vmatrix}$$

$\vec{G} = \vec{\nabla} F$ vecteur qui dépend de x, y, z
 $\vec{\nabla} F$ est $\perp$ aux surfaces
 "iso F "



divergence

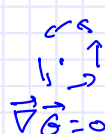
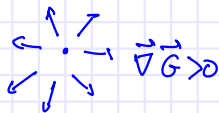
$\vec{G}$ un champ vectoriel $\vec{G}(x, y, z)$

$$\vec{G} = \begin{pmatrix} G_x(x, y, z) \\ G_y(x, y, z) \\ G_z(x, y, z) \end{pmatrix}$$

la divergence de $\vec{G}$ $\text{div } \vec{G}$ est le scalaire $\frac{\partial G_x}{\partial x} + \frac{\partial G_y}{\partial y} + \frac{\partial G_z}{\partial z}$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ G_x & G_y & G_z \end{vmatrix}$$

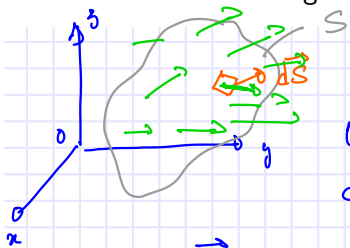
$$\vec{\nabla} \cdot \vec{G} = \frac{\partial G_x}{\partial x} + \frac{\partial G_y}{\partial y} + \frac{\partial G_z}{\partial z}$$



$$\vec{G} = a \vec{e}_z \quad a: \text{constante} > 0$$

$\vec{\nabla} \cdot \vec{G} = a$

Théorème de la divergence



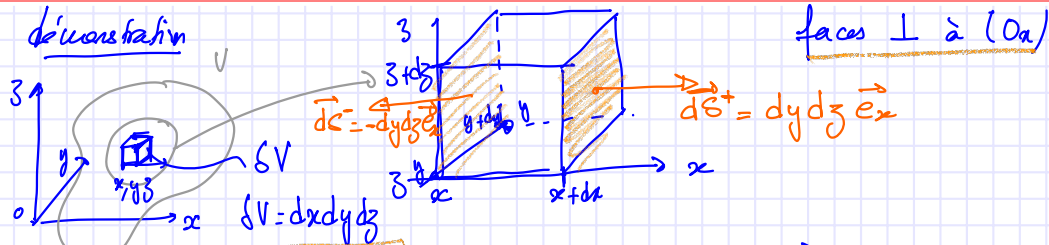
S surface fermée englobant un volume V
un élément de surface dS sur S

On appelle $\vec{dS}$ le vecteur perpendiculaire à l'élément dS , orienté vers l'extérieur de V et de norme dS

Soit $\vec{G}$ un champ vectoriel de l'espace
on appelle $\Phi_{\vec{G}}$ le flux de $\vec{G}$ à travers S $\Phi_{\vec{G}} = \oint_S \vec{G} \cdot \vec{dS}$

théorème:
$$\oint_S \vec{G} \cdot \vec{dS} = \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{G} \cdot dV$$

démonstration



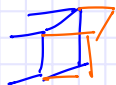
$$\oint_{\text{cube}} \vec{G} \cdot d\vec{S} = \boxed{\int_{\text{faces } \perp (Ox)} \vec{G} \cdot d\vec{S}} + \int_{\text{faces } \perp (Oy)} \vec{G} \cdot d\vec{S} + \int_{\text{faces } \perp (Oz)} \vec{G} \cdot d\vec{S}$$

$$\begin{aligned} \text{faces } \perp (Ox) : & \vec{G}(x+dx, y, z) d\vec{S}^+ + \vec{G}(x, y, z) \cdot d\vec{S}^- \\ &= \vec{G}(x+dx, y, z) \cdot dy dz \vec{e}_x - \vec{G}(x, y, z) dy dz \vec{e}_x \\ &= G_x(x+dx, y, z) dy dz - G_x(x, y, z) dy dz = \frac{G_x(x+dx, y, z) - G_x(x, y, z)}{dx} \cdot dx dy dz \\ &= \frac{\partial G_x}{\partial x} \cdot dV. \end{aligned}$$

Avec les 2 autres faces,

$$\oint_{\text{cube}} \vec{G} \cdot d\vec{S} = \frac{\partial G_x}{\partial x} dV + \frac{\partial G_y}{\partial y} dV + \frac{\partial G_z}{\partial z} dV$$

pour obtenir V on doit sommer tous les petits cubes dans V



les termes liés à $d\vec{S}$ s'annulent 2 à 2 pour des cubes adjacents $\Rightarrow$ rest uniquement les termes en S

$$\oint_S \vec{G} \cdot d\vec{S}$$

pour la somme volumique $\int_V \left(\frac{\partial G_x}{\partial x} + \frac{\partial G_y}{\partial y} + \frac{\partial G_z}{\partial z} \right) dV = \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{G} dV$

$$\oint_S \vec{G} \cdot d\vec{S} = \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{G} dV.$$

Pour un champ scalaire $F(\vec{r}) = F(x, y, z)$ le gradient de F , $\vec{\nabla} F$ est le vecteur :

$$\vec{\nabla} F = \frac{\partial F}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial F}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial F}{\partial z} \vec{e}_z$$

Champ vectoriel $\vec{F}(x, y, z) = F_x(x, y, z) \vec{e}_x + F_y(x, y, z) \vec{e}_y + F_z(x, y, z) \vec{e}_z$. La divergence de $\vec{F}$, $\vec{\nabla} \cdot \vec{F}$ est le scalaire :

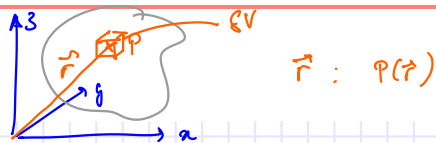
$$\vec{\nabla} \cdot \vec{F} = \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z}$$

Théorème de la divergence. Pour un volume V entouré par une surface S et un champ vectoriel $\vec{F}$, $\Phi_{\vec{F}}$ flux de $\vec{F}$ à travers S :

$$\Phi_{\vec{F}} = \oint_S \vec{F} \cdot d\vec{S} = \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{F} dV$$

3. Equation de continuité

Grandeurs densitaires volumiques



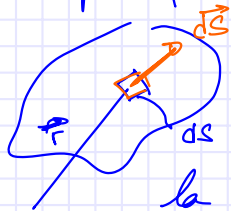
dV élément de volume autour de P dans V : grandeur extensive " F "
 dans V : δF dans le volume V $F = \int_V \delta F$
 δF est la contribution à F située dans le volume δV
 $f(\vec{r}, t) = \frac{\delta F}{\delta V}$ est la grandeur densitaire volumique associée à F
 $F(t) = \int_V f(\vec{r}, t) dV$

Exemple u énergie interne $u(t) = \int_V u(\vec{r}, t) dV$ en J
 u grandeur J/m^3 densité volumique d'énergie interne.

Densité de courant à travers une surface

est d'une grandeur extensive

Exemple fil de conducteur $\vec{I}$ $\rightarrow$ $\vec{q}$ une certaine quantité de charge traversée par unité de temps et de surface

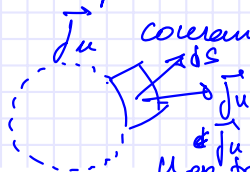


à travers dS pendant dt on "voit passer" δF_S de la grandeur F

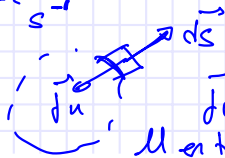
On définit $\vec{j}_F$ courant de F en $\vec{r}$
la grandeur telle que $\delta F_S = \vec{j}_F(\vec{r}, t) \cdot \vec{dS} \cdot dt$

Exemple le j n'est en fait en joule

$\vec{j}_u$ courant de u est $J u^2 s^{-1}$



$\vec{j}_u \cdot \vec{dS} > 0$
 u en train de sortir de V



$\vec{j}_u \cdot \vec{dS} < 0$

u en train de rentrer dans S

Equation de continuité sans convection milieu incompressible et indéformable

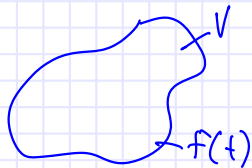
↳ conservation d'une grandeur physique extensive.

dans V F extensive $\dot{F} = \frac{(\text{ce qui entre} - \text{ce qui sort}) + (\text{ce qui se crée} - \text{ce qui se détruit})}{dt}$

F liée à la présence de matière

pour transporter $F \rightarrow$ déplacement de la matière ~~convection~~
pas dans ce cours

$\rightarrow$ déplacement de F par rapport à la matière
conduction



$$F(t) = \int_V f(\vec{r}, t) dV$$

$$\dot{F}(t) = \int_V \dot{f}(\vec{r}, t) dV$$

$$\dot{F} = \int_V \sigma_f(\vec{r}, t) dV$$

terme source volumique
 $\sigma_f > 0$ crée
 $\sigma_f < 0$ détruit

$$+ \oint_S (-\vec{j}_f \cdot d\vec{S})$$

sort - entre

terme de conduction de F

si $\vec{j}_f \cdot d\vec{S} > 0$ sort
 si $\vec{j}_f \cdot d\vec{S} < 0$ entre

$$- \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_f dV$$

$$\dot{F} = \int_V (\sigma_f(\vec{r}, t) - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_f) dV = \int_V f(\vec{r}, t) dV$$

$$f(\vec{r}, t) = \sigma_f(\vec{r}, t) - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_f$$

équation de continuité.

Résumé

Soit F une grandeur extensive scalaire.

$$F(t) = \int_V f(\vec{r}, t) dV$$

grandeur volumique associée à F

En l'absence de convection, le centre de masse de chaque élément de volume est immobile dans le référentiel, l'équation de continuité s'écrit :

$$\frac{\partial f(\vec{r}, t)}{\partial t} = \sigma_f(\vec{r}, t) - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_f(\vec{r}, t)$$

Cas particuliers

entropie S $\rightarrow s$ entropie volumique $\frac{\partial s}{\partial t} + \dot{s} = \sigma_s(\vec{r}, t) - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_s(\vec{r}, t)$
 $\sigma_s \geq 0$ (2^d principe)

nombre de moles N_A $\dot{n}_A = \sigma_A - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_A$ σ_A : source de A (réactions)
 $\sigma_A = \sum_a \nu_{aA} \omega_a$

Energie interne U $\dot{u} = \sigma_u - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_u$

σ_u terme "source d'énergie interne" il apparaît si on a des phénomènes physiques non inclus dans le modèle thermodynamique mais qui apportent de l'énergie $\rightarrow$ réaction nucléaire dans du combustible (exercice)