

Exemple : piston qui frotte (frottements fluides)



Encastre fermée $N = \text{cte}$ $I_c = 0$
 rigide $V = \text{cte}$ $I_w = 0$; adiabatique $I_Q = 0$
 frottement fluide entre piston & gaz
 $\vec{F}_f = -b\vec{v}$ b : constante positive

\vec{v} vitesse du piston $\vec{v} = \text{cte}$

1) Système mécanique piston $\vec{v} = \text{cte}$ $\sum \vec{F} = \vec{0}$ $\vec{F}_{\text{ext}} + \vec{F}_f = \vec{0}$

2) Système thermodynamique (gaz + piston) $\dot{E} = \underbrace{I_Q}_0 + \underbrace{I_w}_0 + \underbrace{I_c}_0 + P_{\text{ext}}$

$$P_{\text{ext}} = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot \vec{v} = -\vec{F}_f \cdot \vec{v} = b v^2 > 0$$

$$\dot{E} = P_{\text{ext}} = b v^2 > 0$$

$$\dot{E} = \dot{U} = b v^2 > 0$$

$$E(\vec{p}, x_0)$$

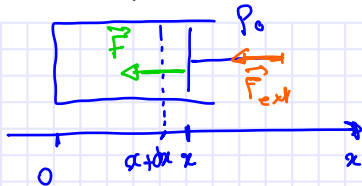
$$dE = \frac{\partial E}{\partial \vec{p}} d\vec{p} + \frac{\partial E}{\partial x_0} dx_0$$

$$\dot{E} = \cancel{\frac{\partial E}{\partial \vec{p}} \dot{\vec{p}}} + \frac{\partial E}{\partial x_0} \dot{x}_0$$

$\frac{d}{dt}$

$$\dot{E} = \frac{\partial E}{\partial x_0} \dot{x}_0$$

II - 4. Expression du travail élémentaire de déformation de l'enveloppe



Encainte fermée par un piston mobile

p^{ext} pression externe transmise au gaz.
 σ aire du piston

$$p^{ext} = p_0 + \frac{F_{ext}}{\sigma}$$

Force piston sur le gaz $F = \sigma p^{ext} = F_{ext} + \sigma p_0$

SW reçu par le gaz $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{x} = (-\sigma p^{ext} \vec{e}_n) dx \vec{e}_x = -\underbrace{\sigma dx}_{dV} p^{ext}$

$\sigma dx = dV$ variation de volume du gaz $dx < 0 \Rightarrow V \searrow$

$$\delta W = - p^{ext} dV$$

$dx < 0 \Rightarrow dV < 0 \quad \delta W > 0$ compression
 $dx > 0 \Rightarrow dV > 0 \quad \delta W < 0$ détente.

$$\dot{I}_w = \frac{\delta W}{dt} = -p^{\text{ext}} \dot{V}$$

Si déplacement infinitésimal lent et sans frottements secs
 $p^{\text{ext}} = p^{\text{int}} = p$ pression externe

$$\text{Alors } \dot{I}_w = -p \dot{V} \quad \delta W = -p dV$$

Résumé de formation générale



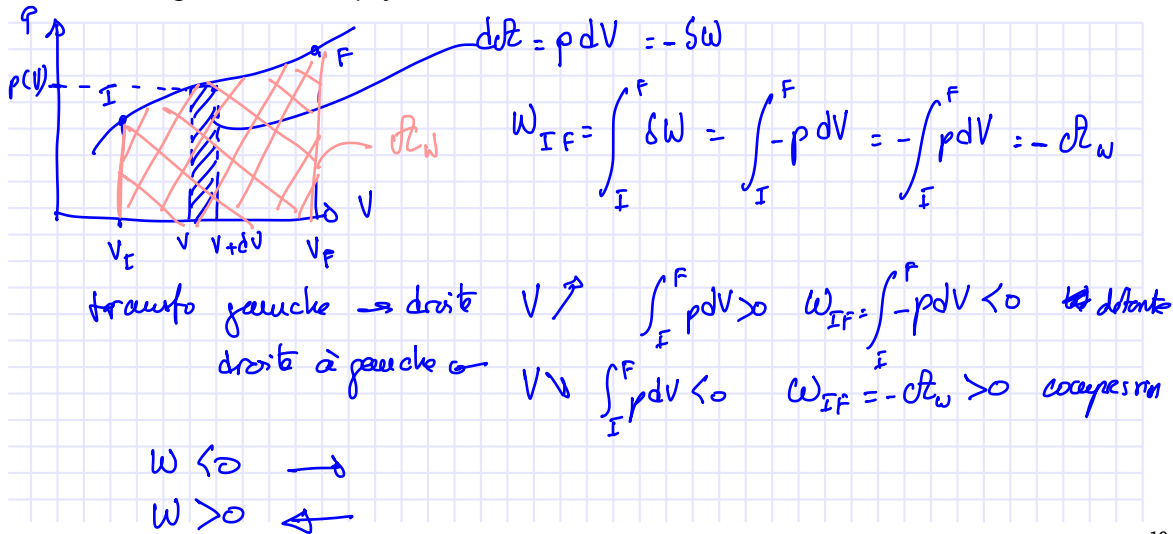
$$\delta W = -p_{\text{ext}} dV \Rightarrow I_W = -p_{\text{ext}} \dot{V}$$

Pour une transformation infiniment lente et avec un piston sans frottements

$$\delta W = -p dV = I_W dt$$

$$I_W = -p \dot{V}$$

II - 5. Diagramme de Clapeyron



Exemple: Gaz parfait $pV = NRT$ isotherme à $T = T_0 = \text{cte}$

$$p(V) = \frac{NRT_0}{V} = NRT \cdot \frac{1}{V}$$

$$W_{IF}^{\text{isoth}} = \int_I^F -p dV = \int_I^F -NRT_0 \cdot \frac{dV}{V} = -NRT_0 \ln \left[\frac{V_F}{V_I} \right]$$

Si $V_F > V_I$ ou $\frac{V_F}{V_I} > 1$ $W_{IF} < 0$

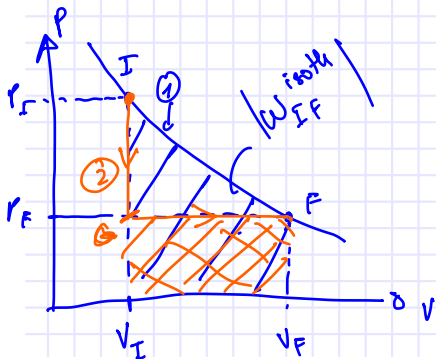
Autre transformation $I \rightarrow F$

isochore puis isobare

$$W_{IG}^{\text{isochore}} = 0$$

$$W_{GF}^{\text{isobare}} = -P_F (V_F - V_I)$$

$$|W_{IF}^{(1)}| > |W_{IF}^{(2)}|$$



II - 6. Exemples de conversion travail/chaleur

Expérience de Joule

$W \rightarrow Q$ brassage
 $W \rightarrow Q$ manivelle

Moteur de Stirling


$$Q \rightarrow W$$

Résumé

Le premier principe généralise la conservation de l'énergie.

Nous avons introduit une nouvelle forme d'énergie, appelée énergie interne, qui est une fonction d'état du système.

Nous avons identifiée trois modes d'échanges d'énergie à travers l'enveloppe :
déformation (travail), chaleur et échange de matière

Nous avons vu des expériences qui mettent en évidence la capacité du système à faire rentrer une forme d'énergie et en faire sortir une autre, permettant de convertir une forme en une autre.

III - Second principe

Prof. Cécile Hébert

21 février 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 - Changement d'états
- VII - Machines thermiques
- VIII - Thermochimie
- IX - Transport
- X - Physique statistique

1. Introduction : insuffisance du premier principe
2. Second principe
3. Expression de \dot{U}
4. Système simple
5. Mise en contact de deux sous systèmes à T_1 et T_2
6. Mise en contact de deux sous systèmes à p_1 et p_2
7. Mise en contact de deux sous systèmes à μ_1 et μ_2
8. Mises en contact avec l'univers ; $S_{\text{créée}}$, $S_{\text{échangée}}$
9. Analyse de l'entropie créée

Le premier principe stipule la conservation de l'énergie.

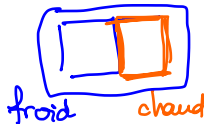
E change par des échanges

Il permet la conversion d'une forme d'énergie en une autre sans limitations.

$W_{in} \rightarrow Q_{out}$

$Q_{in} \rightarrow W_{out}$

Il autorise des phénomènes qu'on ne voit jamais se produire



Second principe de la thermodynamique

Pour tout système, il existe une fonction d'état scalaire et extensive : l'entropie S .

La variation d'entropie d'un système est donnée par

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

I_S courant d'entropie
 Σ_S création d'entropie

S satisfait les deux conditions suivantes :

1) Pour un système adiabatiquement fermé, ^{$I_e > 0$} l'entropie est une fonction non décroissante ^{$I_q = 0$} du temps :

$$\dot{S} = \Sigma_S \geq 0$$

$\Rightarrow I_S = 0$

2) Pour un système isolé, l'entropie est maximale dans un futur lointain

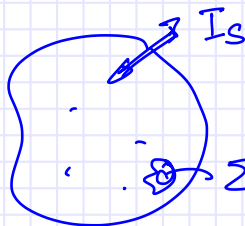
$$\lim_{t \rightarrow \infty} S = S_{\max}$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} dS = 0$$

Source et courant d'entropie

S fonction d'état

S varie \dot{S}



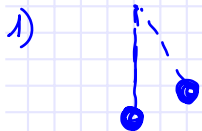
Σ_S création dans le système

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

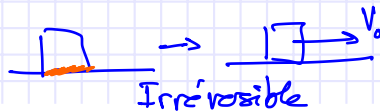
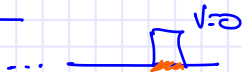
Entropie et réversibilité (démonstration)

Un processus est réversible si le processus obtenu par renversement du temps est physiquement possible

$t: T \rightarrow -t$ passer le film à l'envers



lâché de sphères \Rightarrow choc élastique
film à l'envers voit la même chose } réversible



III - Second principe 2. Second principe

$$\dot{S} = \frac{dS}{dt}$$

S fonction scalaire $T(S) = S$ $S \xrightarrow{T} S$ $\dot{S} \xrightarrow{T} -\dot{S}$ $I_S \xrightarrow{T} -I_S$

$$-\dot{S} = T(\dot{S}) = T(I_S + \Sigma_S) = T(I_S) + T(\Sigma_S) = -I_S + T(\Sigma_S)$$

$$T(\Sigma_S) = -\dot{S} + I_S \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} T(\Sigma_S) = -\Sigma_S$$

$$\dot{S} = I_S + \Sigma_S \Rightarrow -\dot{S} + I_S = -\Sigma_S$$

phénomène réversible doit satisfaire 2^d principe $T(\Sigma_S) \geq 0$ $(-\Sigma_S) \geq 0$ $\Sigma_S \leq 0$
On a aussi $\Sigma_S \geq 0 \Rightarrow \Sigma_S = 0$

Si $\Sigma_S \neq 0$ $\Sigma_S > 0 \Rightarrow$ phénomène irréversible.

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

Transformation réversible : $\Sigma_S = 0$

Transformation irréversible : $\Sigma_S > 0$

3. Expression de \dot{U}

Soit un système dont l'état est caractérisé par des variables globales, composé de r substances différentes.

On suppose que les énergie cinétique et potentielle macroscopiques ne changent pas, et puissance des forces externes $P^{\text{ext}} = 0$.

$$\dot{E} = \dot{U} = I_Q + I_W + I_C$$

Les variables d'état utilisées sont V , volume, S , entropie et les nombre de moles de chaque substance : N_A pour A entre 1 et r .

$$U = U(V, S, N_1, ..N_r)$$

III - Second principe 3. Expression de \dot{U}

$U(V, S, N_1, \dots, N_r)$

$$\dot{U} = \frac{\partial U}{\partial V} \dot{V} + \frac{\partial U}{\partial S} \dot{S} + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial N_1} \dot{N}_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial N_r} \dot{N}_r}_{\sum_{A=1}^r \frac{\partial U}{\partial N_A} \dot{N}_A}$$

$$\sum_{A=1}^r \frac{\partial U}{\partial N_A} \dot{N}_A = \left\{ \frac{\partial U}{\partial N_A} \dot{N}_A \right\}$$

notation utilisée
ici

par définition $p_\theta = - \frac{\partial U(V, S, \{N_A\})}{\partial V}$

pression thermodynamique

$$T_\theta = \frac{\partial U(V, S, \{N_A\})}{\partial S}$$

température thermodynamique

$$\mu_A = \frac{\partial U(V, S, \{N_A\})}{\partial N_A}$$

potentiel chimiques de l'apport

$$\dot{U} = T_\theta \dot{S} - p_\theta \dot{V} + \{\mu_A \dot{N}_A\} = I_Q + I_W + I_C$$

S en J K⁻¹

Lien pression/pression thermodynamique

$$\text{lien } p_0 = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, \{N_A\}}$$

et p pression
hydrostatique

Cas particulier : cylindre
fermé adiabatique



$$\dot{I}_c = 0 \text{ et } \dot{I}_q = 0$$

1 espèce chimique $N_A: N = \text{cte}$

transformation infiniment lente réversible et sans frottements

$$\dot{I}_w = -p\dot{V}$$

$$\dot{U} = \dot{I}_q + \dot{I}_c + \dot{I}_w = \dot{I}_w = -p\dot{V}$$

syst adiab fermé $\dot{S} = \dot{\Sigma} s$

réversible $\Rightarrow \dot{\Sigma} s = 0$

$$\dot{U} = T_0 \dot{\Sigma} s - p_0 \dot{V} + \cancel{\sum \mu_A \dot{N}_A} \Rightarrow \dot{U} = -p_0 \dot{V}$$

$$\left. \begin{aligned} \dot{U} &= -p\dot{V} = -p_0 \dot{V} \\ p &= p_0 \end{aligned} \right\}$$

P pression hydrostatique $P = - \frac{\partial U(S, V, \{N_A\})}{\partial V}$

T température absolue $= T_0 \Rightarrow T = \frac{\partial U(S, V, \{N_A\})}{\partial S}$
↳ admis par l'instant

Résumé :

Soit un système dont l'état est caractérisé par des variables globales, composé de r substances différentes.

On suppose que les énergie cinétique et potentielle macroscopiques ne changent pas, et puissance des forces externes $P^{\text{ext}} = 0$.

$$\dot{U} = T\dot{S} - p\dot{V} + \{\mu_A \dot{N}_A\} = I_Q + I_W + I_C \quad \Rightarrow$$

toujours valable même si transferts irréversibles

4. Système simple (Ansermet-Brechet) *pas une définition universelle mais spécifique AB.*



Un système simple est un système dont l'état est caractérisé par des variables globales et dont l'interaction avec l'environnement se fait par des processus chimique, thermique et mécanique réversibles.

I_w

I_c, I_Q, I_w réversibles

I_c

I_Q

On considère un système simple composé de r substances différentes, et on considère les échanges de travail et de matière tels que les énergies cinétique et potentielle macroscopiques ne changent pas. *et $P^{ext} = 0$ [$\dot{U} = I_Q + I_c + I_w$]*

Variables S, V, N_A $N_A: N_1, N_2, \dots, N_r$

$$\dot{S} = I_S + \Sigma_S \quad \Sigma_S \geq 0$$

$$\dot{V} = I_V + \cancel{\Sigma_V} = 0 \quad \dot{V} = [I_V]$$

$$\dot{N}_A = I_A + \Sigma_A \quad \Sigma_A ?$$

$$\underbrace{\Sigma_A > 0 \text{ ou } \Sigma_A < 0 \text{ ou } \Sigma_A = 0}_{\text{réactions chimiques}}$$

III - Second principe 4. Système simple

$$\dot{U} = T\dot{S} - p\dot{V} + \{\mu_A \dot{N}_A\} = \dot{I}_Q + \dot{I}_W + \dot{I}_C$$

$$T(\dot{I}_S + \dot{\Sigma}_S) - p\dot{V} + \{\mu_A (\dot{I}_A + \dot{\Sigma}_A)\} = \dot{I}_Q + \dot{I}_W + \dot{I}_C$$

$$T\dot{\Sigma}_S = \dot{I}_Q - T\dot{I}_S + \dot{I}_W + p\dot{V} + \dot{I}_C - \{\mu_A \dot{I}_A\} - \{\mu_A \dot{\Sigma}_A\}$$

$$\dot{\Sigma}_S = \frac{1}{T}(\dot{I}_Q - T\dot{I}_S) + \frac{1}{T}(\dot{I}_W + p\dot{V}) + \frac{1}{T}(\dot{I}_C - \{\mu_A \dot{I}_A\}) + \frac{1}{T}\{\mu_A \dot{\Sigma}_A\}$$

source
d'énergie

lié au
travail

échanges de
chaleur?

échanges
de matière

réactions chimiques

$$\dot{\Sigma}_S = \frac{1}{T}(\dot{I}_W + p\dot{V}) + \frac{1}{T}(\dot{I}_Q - T\dot{I}_S) + \frac{1}{T}(\dot{I}_C - \{\mu_A \dot{I}_A\}) - \frac{1}{T}\{\mu_A \dot{\Sigma}_A\}$$

III - Second principe 4. Système simple

Système simple \rightarrow La seule source d'irréversibilité vient des réactions chimiques qui ont lieu dans le système.

Si on ajoute la contrainte "pas de réaction chimique" alors $\Sigma_S = 0$ tout est réversible
 $\Sigma_A = 0 \Rightarrow \frac{1}{T} \{ \mu_A \Sigma_A \} = 0$

$$\frac{1}{T} (I_W + p \dot{V}) + \frac{1}{T} (I_Q - T \dot{S}) + \frac{1}{T} (I_C - \{ \mu_A I_A \}) = 0$$

Cool Système fermé et rigide $I_A = 0 \quad I_C = 0 \quad / \quad I_W = 0 \quad \dot{V} = 0$

$$\text{Reste } \frac{1}{T} (I_Q - T \dot{S}) = 0 \Rightarrow I_Q = T \dot{S} \text{ ou } \dot{S} = \frac{1}{T} I_Q$$

Echange réversible de chaleur $\Rightarrow \dot{S} = \frac{1}{T} I_Q$

Contrainte : $\Sigma_S = 0$ alors $\dot{S} = \dot{S}$ et donc $I_Q = T \dot{S} \quad \delta Q = T dS$

III - Second principe 4. Système simple

Considérer système adiabaticquement fermé $I_S = 0$ (2^d principe)
 $\hookrightarrow I_Q = 0 \quad \hookrightarrow I_C = 0 \text{ et } I_A = 0$

$$\frac{1}{T}(I_W + p\dot{V}) + 0 + 0 = 0 \Rightarrow I_W = -p\dot{V} \quad \delta W = -p dV$$

(on avait ça si $p^{\text{ext}} = p^{\text{int}} = p$)

Si $p^{\text{ext}} \neq p^{\text{int}}$ alors $\delta W = -p^{\text{ext}} dV \neq -p dV \Rightarrow$ déformation irréversible
 $\Rightarrow \Sigma_S \neq 0$

Considérer système ouvert, diatherme, déformable $\dot{S} = \Sigma_S + I_S \quad \Sigma_S = 0$ (réversible)

$$\frac{1}{T}(I_W + p\dot{V}) + \frac{1}{T}(I_Q - T I_S) + \frac{1}{T}(I_C - \{ \mu_A I_A \}) = 0$$

$\underbrace{\quad}_{=0}$
car déf réversible

$\underbrace{\quad}_{=0}$
car éch.
échange
réversible

$$\hookrightarrow I_C - \{ \mu_A I_A \} = 0$$

$$I_C = \{ \mu_A I_A \}$$

★ Si le transfert de chaleur est réversible :

$$I_S = \frac{I_Q}{T}$$

$$\dot{S} = \frac{I_Q}{T} + \Sigma_S$$

ici irréversibilité vient d'ailleurs que I_Q (I_W ou I_C)

★ Si la déformation est réversible :

$$I_W = -p\dot{V}$$

$$\delta W = -p dV$$

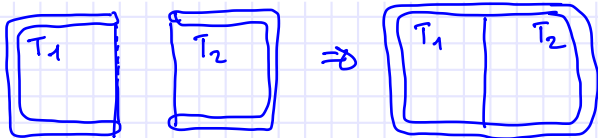
Une déformation est réversible si et seulement si $p = p_{\text{ext}}$

★ Si le transfert de matière est réversible :

$$I_C = \sum_A \mu_A I_A$$

$$\sum_A \mu_A \dot{N}_A = I_C + \sum_A \mu_A \Sigma_A$$

5. Mise en contact de deux sous systèmes à T_1 et T_2



système total est isolé
 $I_Q = I_c = I_W = 0 \Rightarrow \dot{U} = 0$

2 sous systèmes entrent en contact
 $I_W = 0 \quad I_c = 0 \quad I_Q \neq 0$

système total isolé $\dot{S} = \dot{I}_c + \sum \dot{S}_i \geq 0$ $\dot{S} = \sum \dot{S}_i \geq 0$

Sous système 1 S_1 $S = S_1 + S_2$ $\dot{S}_1 + \dot{S}_2 \geq 0$
 2 S_2

$$1) : \begin{cases} \dot{U}_1 = T_1 \dot{S}_1 - p_1 \dot{V}_1 + \sum \mu_{A_i} \dot{N}_{A_i} \\ \dot{U}_2 = T_2 \dot{S}_2 \end{cases} \quad \dot{U}_1 + \dot{U}_2 = T_1 \dot{S}_1 + T_2 \dot{S}_2$$

$$\dot{U} = \dot{U}_1 + \dot{U}_2 = I_Q + I_W + I_c = 0$$

$$\Rightarrow T_1 \dot{S}_1 + T_2 \dot{S}_2 = 0 \quad T_1 \dot{S}_1 = -T_2 \dot{S}_2$$

flux d'énergie entre 1 et 2 $I_c^{12} = I_c^{21} = 0$ et $I_w^{12} = I_w^{21} = 0$

$I_Q^{1 \rightarrow 2}$ acquies par 2 de 1 et $I_Q^{2 \rightarrow 1} \neq 0$

$$\dot{U}_1 = I_Q^{2 \rightarrow 1} ; \dot{U}_2 = I_Q^{1 \rightarrow 2} ; \dot{U} = 0 = \dot{U}_1 + \dot{U}_2 \Rightarrow I_Q^{21} + I_Q^{12} = 0$$

$$I_Q^{21} = -I_Q^{12}$$

$$\left. \begin{aligned} \dot{U}_1 = T_1 \dot{S}_1 = I_Q^{21} \\ \dot{U}_2 = T_2 \dot{S}_2 = I_Q^{12} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \dot{S}_1 &= \frac{1}{T_1} I_Q^{21} & \text{et} & \dot{S}_2 = \frac{1}{T_2} I_Q^{12} = -\frac{1}{T_2} I_Q^{21} \\ \dot{S} &= \dot{S}_1 + \dot{S}_2 = \frac{1}{T_1} I_Q^{21} - \frac{1}{T_2} I_Q^{21} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) I_Q^{21} \end{aligned}$$

$$\dot{S} = \dot{S}_s = \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] I_Q^{21} \geq 0 \text{ si } T_2 > T_1 \quad \frac{1}{T_1} > \frac{1}{T_2} \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0 \quad I_Q^{21} \geq 0$$

2^d principe \Rightarrow Interdit de Clausius "il n'existe pas de processus dont l'unique action est de transférer de la chaleur d'un corps froid vers un corps chaud"

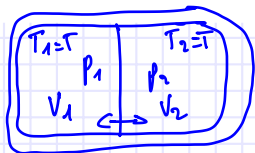
2^d principe "l'entropie est max dans un futur lointain" $S \rightarrow S_{\max}$

$$\dot{S} = \dot{I}_Q^{21} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \dot{U}_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dU_1}{dt} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \quad t \rightarrow \infty \quad \max \frac{\partial S}{\partial U_1} = 0 \Rightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$$

$$\text{à } t \rightarrow \infty \quad T_1 = T_2 \quad \text{tant que } T_1 \neq T_2 \quad \dot{I}_Q^{21} \neq 0$$

6. Mise en contact de deux sous systèmes à p_1 et p_2



2 sous systèmes séparés par une paroi diatherme, mobile

$$T = T_1 = T_2 \quad p_1 \neq p_2$$

$$\dot{S} = \dot{S}_1 + \dot{S}_2 = \cancel{\dot{S}_0} + \Sigma \dot{S} \geq 0$$

$$\dot{U} = 0 \Rightarrow \dot{U}_1 + \dot{U}_2 = 0$$

$$\dot{U}_1 = T \dot{S}_1 - p_1 \dot{V}_1 + \cancel{\mu_1 \dot{N}_1}$$

$$\dot{U}_2 = T \dot{S}_2 - p_2 \dot{V}_2$$

$$T \Sigma \dot{S} - p_1 \dot{V}_1 + p_2 \dot{V}_1 = 0$$

$$T \Sigma \dot{S} = (p_1 - p_2) \dot{V}_1$$

$$\left. \begin{array}{l} \dot{U}_1 = T \dot{S}_1 - p_1 \dot{V}_1 + \cancel{\mu_1 \dot{N}_1} \\ \dot{U}_2 = T \dot{S}_2 - p_2 \dot{V}_2 \end{array} \right\} T(\underbrace{\dot{S}_1 + \dot{S}_2}_{\Sigma \dot{S}}) - p_1 \dot{V}_1 - p_2 \dot{V}_2 = 0$$

$$\dot{V}_1 = -\dot{V}_2$$

$$\dot{U}_2 = -\dot{U}_1$$

$$\Sigma \dot{S} = \frac{1}{T} (p_1 - p_2) \dot{V}_1$$

la création d'entropie vient de $p_1 \neq p_2$

$$\Sigma_s \geq 0 \quad \text{si } p_1 > p_2 \quad (p_1 - p_2) > 0 \quad \Rightarrow \dot{V}_1 \geq 0 \quad V_1 \text{ augmente}$$

$$\dot{S} = \Sigma_s = \frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dV_1}{dt} (p_1 - p_2) \quad \frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{1}{T} (p_1 - p_2)$$

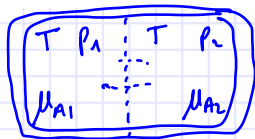
$$t \rightarrow \infty \quad \text{équilibre} \quad \frac{\partial S}{\partial V_1} \rightarrow 0 \quad \frac{1}{T} (p_1 - p_2) \rightarrow 0 \quad p_1 \rightarrow p_2$$

équilibre des pressions

Le 2^d principe impose que V_1 varie jusqu'à $p_1 = p_2$

V augmente car c'est ce que p est plus grand.

7. Mise en contact de deux sous systèmes à μ_1 et μ_2 pas de réactions



paroi sépare (1) et (2) diatherme perméable, fixe

fixe : $\dot{V}_1 = 0$ $\dot{V}_2 = 0$

$\dot{N}_{A1} \neq 0$ $\dot{N}_{A2} \neq 0$

$\dot{U} = 0 = \dot{U}_1 + \dot{U}_2$

$\dot{N}_{A1} = -\dot{N}_{A2}$

Seulement une espèce : A

$\dot{U}_1 = T \dot{S}_1 - P_1 \dot{V}_1 + \mu_{A1} \dot{N}_{A1}$

$\dot{U}_2 = T \dot{S}_2 + \mu_{A2} \dot{N}_{A2}$

$\dot{U}_1 + \dot{U}_2 = 0 \Rightarrow T(\dot{S}_1 + \dot{S}_2) + \mu_{A1} \dot{N}_{A1} + \mu_{A2} \dot{N}_{A2} = 0$
 $\underbrace{\dot{S}_1 + \dot{S}_2}_{\Sigma_S}$
 $\underbrace{\dot{N}_{A1} + \dot{N}_{A2}}_{-\dot{N}_{A1}}$

$T \Sigma_S = -(\mu_{A1} - \mu_{A2}) \dot{N}_{A1}$

$\Sigma_S = -\frac{1}{T}(\mu_{A1} - \mu_{A2}) \dot{N}_{A1}$

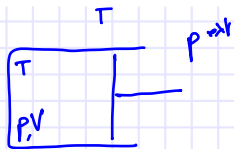
la matière va se déplacer du côté de μ_A le + faible

$$\dot{S} = -\frac{\dot{N}_{A_1}}{T} (\mu_{A_1} - \mu_{A_2}) \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial N_{A_1}} = -\frac{1}{T} (\mu_{A_1} - \mu_{A_2})$$

$$t \rightarrow \infty \quad \frac{\partial S}{\partial N_A} \rightarrow 0 \quad \mu_{A_1} \rightarrow \mu_{A_2}$$

$t \rightarrow \infty$ potes tiels chimiques équilibrés

8. Mises en contact avec l'univers; $S_{\text{créée}}$, $S_{\text{échangée}}$



cf transpa 22

système fermé diatherme mis en contact avec l'univers.

1 \rightarrow intérieur
2 \rightarrow extérieur

$$\Sigma_s = \frac{1}{T} (p_1 - p_2) \dot{V}_1 \Rightarrow \Sigma_s = \frac{1}{T} \dot{V} (p - p^{\text{ext}})$$

la création d'entropie vient de $p \neq p^{\text{ext}}$
transfo réversible $I_w^{\text{rév}} = -p \dot{V}$; transfo irréversible $I_w^{\text{irr}} = -p^{\text{ext}} \dot{V}$ $p = p^{\text{ext}} \Rightarrow \Sigma_s = 0$

$$T \Sigma_s = I_w^{\text{irr}} - I_w^{\text{rév}}$$

$$\Sigma_s = \frac{1}{T} (I_w^{\text{irr}} - I_w^{\text{rév}})$$

$$I_w^{\text{rév}} < I_w^{\text{irr}}$$

$$\geq 0$$