

Chapitre 3

Thermodynamique de sous-systèmes simples



Ernst Carl Gerlach Stükelberg, 1905-1984



3.1 Thermodynamique de sous-systèmes simples

3.1.1 Sous-systèmes simples

3.2 Paroi fixe, diatherme et imperméable

3.2.1 Paroi fixe, diatherme et imperméable - gaz

3.2.2 Transfert de chaleur

3.2.3 Equilibre thermique

3.2.4 Source d'entropie

3.2.5 Transfert irréversible de chaleur

3.2.6 Loi de Fourier

3.2.7 Transfert irréversible de chaleur avec l'environnement

3.3 Paroi mobile, diatherme et imperméable

3.3.1 Paroi mobile, diatherme et imperméable - gaz

3.3.2 Déformation et transfert de chaleur

3.3.3 Equilibre mécanique

3.2.4 Source d'entropie

3.3.5 Déformation irréversible

3.3.6 Loi de Stokes

3.3.7 Déformation irréversible due à l'environnement

3.4 Paroi fixe, diatherme et perméable

- 3.4.1 Paroi fixe, diatherme et perméable - gaz
- 3.4.2 Transferts de chaleur et de matière
- 3.4.3 Equilibre chimique
- 3.4.4 Source d'entropie
- 3.4.5 Transfert irréversible de matière
- 3.4.6 Potentiels gravitationnel et chimique
- 3.4.7 Loi de Fick
- 3.4.8 Transfert irréversible de matière avec l'environnement

3.5 Paroi mobile, diatherme et perméable

- 3.5.1 Paroi mobile, diatherme et perméable - gaz
- 3.5.2 Evolution temporelle
- 3.5.3 Equilibre

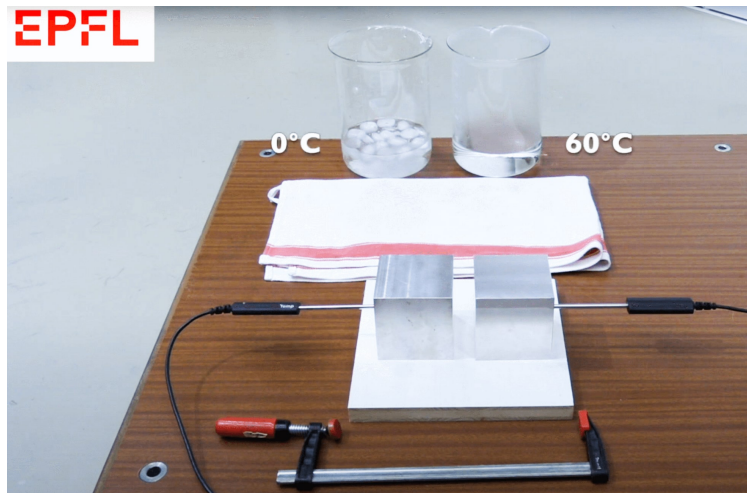
3.6 Applications

- 3.6.1 Echauffement par frottement cinétique en translation
- 3.6.2 Echauffement par frottement cinétique en rotation
- 3.6.3 Source d'entropie entre plusieurs blocs

3.1 Thermodynamique de sous-systèmes simples

3.1.1 Sous-systèmes simples

- **Systèmes simples** : la thermodynamique des systèmes simples ne permet pas de décrire des transferts irréversibles de chaleur et matière et des déformations irréversibles.
- **Systèmes non-simples** : il existe de nombreux systèmes à l'intérieur desquels il y a des transferts irréversibles de chaleur ou de matière ou des déformations irréversibles.
 - ① **Transfert irréversible de chaleur** : entre deux blocs par conduction
 - ② **Transfert irréversible de matière** : diffusion de liquides dans de l'eau
 - ③ **Déformation irréversible** : frottement interne
- Pour décrire ces transferts irréversibles de chaleur et de matière et ces déformations irréversibles, on divise le système en sous-systèmes simples en interaction à travers des parois.
- **Sous-systèmes simples** : caractérisés par la nature de leurs parois
 - ① **Etat** : défini par des variables d'état (entropie, ...)
 - ② **Evolution temporelle** : caractérisée par des fonctions d'états
 - ③ **Déformations et transferts** : décrits par des courants et des puissances (environnement et autres sous-systèmes)



- On met un bloc métallique froid (sous-système 1) en contact avec un bloc métallique chaud (sous-système 2). Par transfert de chaleur du bloc chaud (2) vers le bloc froid (1), la température T_1 du bloc froid (en bleu) augmente et la température T_2 du bloc chaud (en rouge) diminue. Ce phénomène est irréversible parce que les températures T_1 et T_2 sont différentes.

$$\Sigma_S = \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} I_Q^{2 \rightarrow 1} > 0 \quad \text{ainsi} \quad I_Q^{2 \rightarrow 1} = \kappa \frac{A}{\ell} (T_2 - T_1) > 0$$

- Si on remontait dans le temps, on assisterait à un phénomène non physique : après équilibre thermique, la température du bloc 1 diminue et la température du bloc 2 augmente !



- On met une goutte de colorant (sous-système 2) dans un solvant (sous-système 1) constitué d'eau ou d'alcool. Par transfert de matière du colorant (2) vers le solvant (1), le colorant diffuse et se mélange au solvant. Ce phénomène est irréversible parce que le potentiel chimique du colorant dans la goutte μ_2 est supérieur au potentiel chimique dans le solvant μ_1 .

$$\Sigma_S = \frac{\mu_2 - \mu_1}{T} I^{2 \rightarrow 1} > 0 \quad \text{ainsi} \quad I^{2 \rightarrow 1} = F \frac{A}{\ell} (\mu_2 - \mu_1) > 0$$

- Si on remontait dans le temps, on assisterait à phénomène non physique : le colorant et le solvant se séparent !

3.2 Paroi fixe, diatherme et imperméable

3.2.1 Paroi fixe, diatherme et imperméable - gaz

3.2.2 Transfert de chaleur

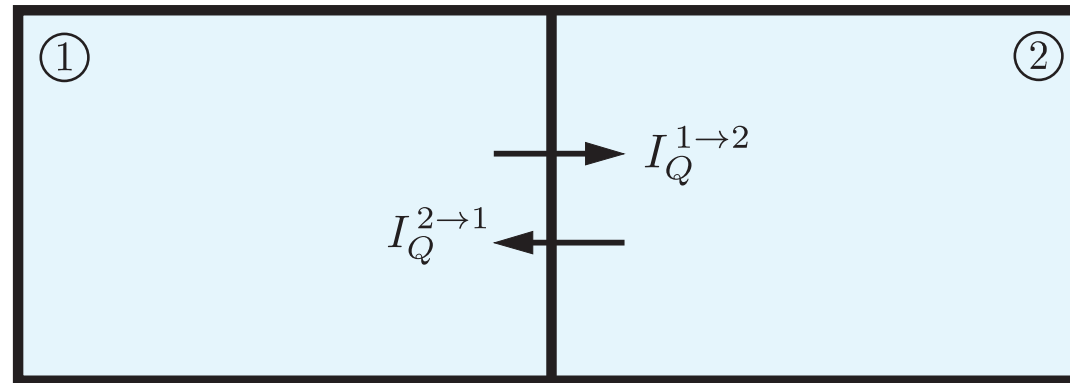
3.2.3 Equilibre thermique

3.2.4 Source d'entropie

3.2.5 Transfert irréversible de chaleur

3.2.6 Loi de Fourier

3.2.7 Transfert irréversible de chaleur avec l'environnement



- **Système isolé - sous-systèmes simples : 1 et 2 - gaz homogène**

① **Paroi fixe** : pas de déformation

② **Paroi imperméable** : pas de transfert de matière

- **Transfert de chaleur** : courants de chaleur $I_Q^{1 \rightarrow 2}$ et $I_Q^{2 \rightarrow 1}$
- **Variables d'état extensives** : entropies S_1 et S_2

- **Entropie** : variable d'état extensive

(3.1)

- **Dérivée temporelle de l'entropie** :

(3.2)

- **Energie interne** : fonction d'état extensive

(3.3)

① **Système** : $U(S_1, S_2)$

② **Sous-système 1** : $U_1(S_1) \equiv U(S_1)$

③ **Sous-système 2** : $U_2(S_2) \equiv U(S_2)$

- **Dérivée temporelle de l'énergie interne** : système isolé

(3.4)

- **Système isolé** : (3.4)

(3.5)

- **Premier principe** : sous-systèmes simples

- ① **Sous-système 1** :

(3.6)

- ② **Sous-système 2** :

(3.6)

- **Transfert de chaleur** : courants de chaleur opposés (3.6) dans (3.5)

(3.7)

- **Sources d'entropie** : sous-systèmes simples (2.26)

(3.8)

En absence de réaction chimique, la source d'entropie des sous-systèmes simple est nulle.

- **Equations de bilan d'entropie** : sous-systèmes simples (2.3)

- ① **Sous-système 1** :

$$(3.9)$$

- ② **Sous-système 2** : (3.7)

$$(3.9)$$

- **Courants de chaleur** : entre les sous-systèmes simples (3.9)

- ① **Sous-système 1** :

$$(3.10)$$

- ② **Sous-système 2** :

$$(3.10)$$

- **Dérivée temporelle de l'entropie** : système (3.2), (3.7) et (3.10)

$$(3.11)$$

- **Dérivée temporelle de l'entropie** : premier principe $\dot{U}_1 = I_Q^{2 \rightarrow 1}$ (3.6)
- $$(3.12)$$

- **Inversion** : $U(S_1, S_2) \longrightarrow S(U_1, U_2)$

- **Différentielle de l'entropie** : $dS = \dot{S} dt$ et $dU_1 = \dot{U}_1 dt$
- $$(3.13)$$

- **Dérivée partielle de l'entropie** :
- $$(3.14)$$

- **Deuxième principe** : condition d'équilibre : l'entropie S est maximale
- $$(\text{équilibre thermique}) \quad (3.15)$$

- **Equilibre thermique** : (3.14) et (3.15)

$$(3.16)$$

- **Equilibre thermique :**

Le premier principe et la condition d'équilibre du deuxième principe requièrent que les températures des sous-systèmes aient la même valeur à l'équilibre thermique.

- **Deuxième principe :** condition d'évolution : syst. isolé (3.11) dans (2.1)
(3.17)

- **Dérivée temporelle de l'entropie :**

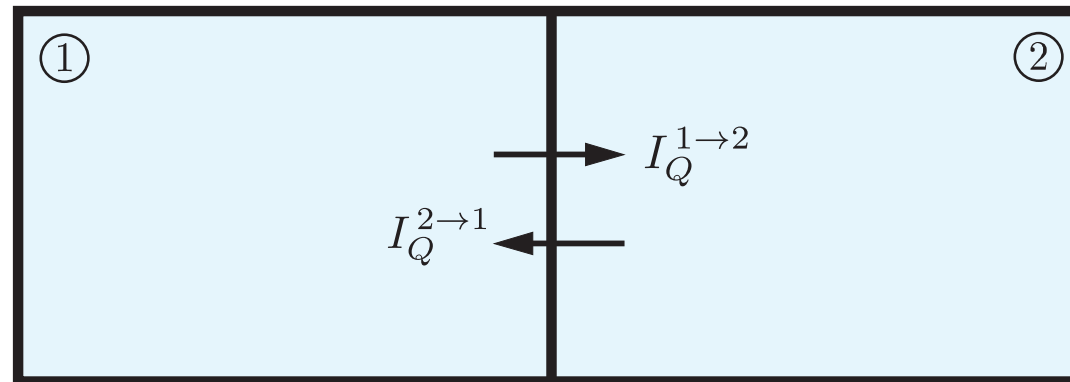
$$\dot{S} = \left(\frac{1}{T_1(S_1)} - \frac{1}{T_2(S_2)} \right) I_Q^{2 \rightarrow 1} \quad (3.11)$$

- **Source d'entropie :** (3.11) dans (3.17)

$$(3.18)$$

- **Sous-systèmes simples :** $\Sigma_{S_1} = \Sigma_{S_2} = 0$ (3.8)
(avant l'équilibre) (3.19)

La source d'entropie n'est pas extensive, elle est **émergeante**.



- **Source d'entropie :** $T_1(S_1) \neq T_2(S_2)$

$$\Sigma_S = \left(\frac{1}{T_1(S_1)} - \frac{1}{T_2(S_2)} \right) I_Q^{2 \rightarrow 1} > 0 \quad (3.18)$$

- **Transfert irréversible de chaleur :**

① **Sous-système 2 $\rightarrow$ sous-système 1 :** (3.18)

② **Sous-système 1 $\rightarrow$ sous-système 2 :** (3.18)

La condition d'évolution du deuxième principe implique que le transfert de chaleur dans un système isolé ait lieu du sous-système le plus chaud au sous-système le plus froid.

- **Source d'entropie :** (3.18)

(3.20)

- Au voisinage de l'état d'équilibre thermique, la source d'entropie $\Sigma_S > 0$ doit être une forme quadratique définie positive de la différence de température $T_2(S_2) - T_1(S_1)$.

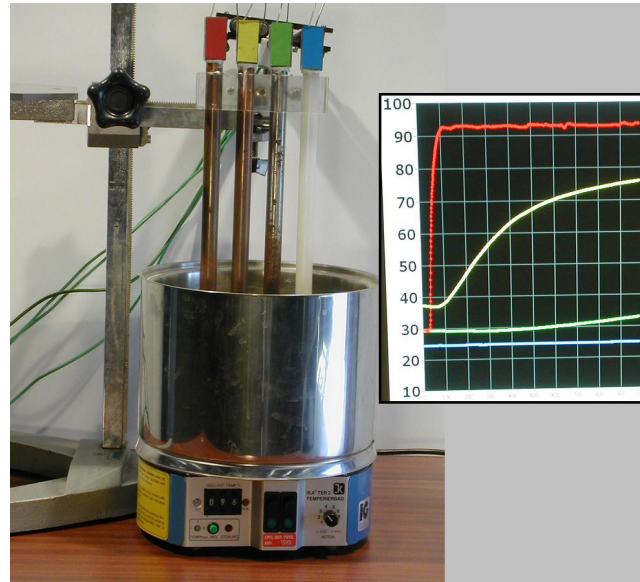
(3.21)

- **Loi de Fourier :** (3.20) et (3.21) transfert irréversible de chaleur

(loi discrète) (3.22)

- ① Coefficient de conductivité thermique de la paroi : $\kappa > 0$
 - ② Aire de la paroi : $A > 0$
 - ③ Epaisseur de la paroi : $\ell > 0$
- **Coefficient :**

(3.23)



- ❶ On plonge des tubes (sous-système 1) constitués de matériaux différents (caloduc, cuivre, acier, plastique) dans de l'eau chaude (sous-système 2).
- ❷ La différence entre la température T_2 de l'eau et la température T_1 des tubes donne lieu à un courant irréversible de chaleur de l'eau vers les tubes de conductivités thermiques κ différentes.

$$I_Q^{2 \rightarrow 1} = \kappa \frac{A}{\ell} (T_2 - T_1) > 0$$

- ❸ Le courant de chaleur $I_Q^{2 \rightarrow 1}$ provoque l'accroissement de la température T_1 des tubes mesurée par des thermomètres. On observe que les métaux conduisent mieux la chaleur (plus grand κ) que le plastique.

- **Univers** : système thermodynamique constitué de deux sous-systèmes simples : le système à étudier (1) et l'environnement (2) (extérieur).
- **Notation** : températures

$$T(S) \equiv T_1(S_1) \quad \text{et} \quad T_{\text{ext}}(S_{\text{ext}}) \equiv T_2(S_2) \quad \text{et} \quad I_Q \equiv I_Q^{2 \rightarrow 1} \quad (3.24)$$

- **Source d'entropie** : univers (3.24) dans (3.18)

$$(3.25)$$

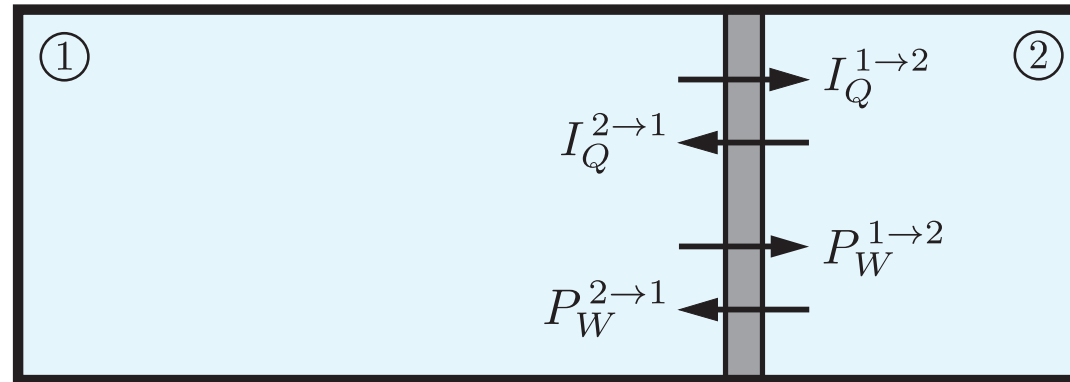
- **Loi de Fourier** : (3.24) dans (3.22)

$$(3.26) \quad \text{(loi discrète)}$$

Le courant de chaleur I_Q décrit le transfert irréversible de chaleur de l'environnement vers le système dû à la différence de température $T(S) - T_{\text{ext}}(S_{\text{ext}})$.

3.3 Paroi mobile, diatherme et imperméable

- 3.3.1 Paroi mobile, diatherme et imperméable - gaz
- 3.3.2 Déformation et transfert de chaleur
- 3.3.3 Equilibre mécanique
- 3.2.4 Source d'entropie
- 3.3.5 Déformation irréversible
- 3.3.6 Loi de Stokes
- 3.3.7 Déformation irréversible due à l'environnement



- **Système isolé - sous-systèmes simples** : 1 et 2 - gaz homogène
- **Paroi imperméable** : pas de transfert de matière
- **Déformation** : puissances mécaniques $P_W^{1 \rightarrow 2}$ et $P_W^{2 \rightarrow 1}$
- **Transfert de chaleur** : courants de chaleur $I_Q^{1 \rightarrow 2}$ et $I_Q^{2 \rightarrow 1}$
- **Variables d'état extensives** :
 - ① **Entropies** : S_1 et S_2
 - ② **Volumes** : V_1 et V_2

- **Volume** : variable d'état extensive

(3.27)

- **Dérivée temporelle du volume** : système rigide

(3.28)

- **Energie interne** : fonction d'état extensive

(3.29)

① **Système** : $U(S_1, S_2, V_1, V_2)$

② **Sous-système 1** : $U_1(S_1, V_1) \equiv U(S_1, V_1)$

③ **Sous-système 2** : $U_2(S_2, V_2) \equiv U(S_2, V_2)$

- **Dérivée temporelle de l'énergie interne** : système isolé

(3.30)

- **Système isolé** : (3.30)

(3.31)

- **Equilibre thermique** : (3.16)

$$T(S_1, V_1) = T(S_2, V_2) \quad (\text{équilibre thermique}) \quad (3.32)$$

- **Premier principe** : sous-systèmes simples

- ① **Sous-système 1** :

(3.33)

- ② **Sous-système 2** :

(3.33)

- **Déformation et transfert de chaleur** : (3.33) dans (3.31)

(3.34)

- **Sources d'entropie** : sous-systèmes simples (2.26)

$$\Sigma_{S_1} = \Sigma_{S_2} = 0 \quad (3.35)$$

- **Premier principe** : sous-systèmes simples (3.35) dans (3.33)

- ① **Sous-système 1** :

$$(3.36)$$

- ② **Sous-système 2** :

$$(3.36)$$

- **Courants de chaleur** : entre les sous-systèmes simples (3.36)

- ① **Sous-système 1** :

$$I_Q^{2 \rightarrow 1} = T(S_1, V_1) I_S^{2 \rightarrow 1} \quad (3.37)$$

- ② **Sous-système 2** :

$$I_Q^{1 \rightarrow 2} = T(S_2, V_2) I_S^{1 \rightarrow 2} \quad (3.37)$$

- **Puissances mécaniques** : entre les sous-systèmes simples (3.36)

- ① **Sous-système 1** :

$$(3.38)$$

- ② **Sous-système 2** :

$$(3.38)$$

- **Courants d'entropie** : sous-systèmes (3.36)

- ① **Sous-système 1** :

(3.39)

- ② **Sous-système 2** :

(3.39)

- **Dérivée temporelle de l'entropie** : (3.2), (3.9), (3.28) et (3.34)

(3.40)

- **Différentielle de l'entropie** : $dS = \dot{S} dt$ et $dV_1 = \dot{V}_1 dt$

(3.41)

- **Inversion** : $U(S_1, S_2, V_1, V_2) \longrightarrow S(U_1, U_2, V_1, V_2)$

- **Différentielle de l'entropie :**

$$dS(U_1, U_2, V_1, V_2) = \frac{1}{T(U_1, V_1)} \left(p_1(U_1, V_1) - p_2(U_2, V_2) \right) dV_1 \quad (3.42)$$

- **Dérivée partielle de l'entropie :**

$$(3.43)$$

- **Deuxième principe :** condition d'équilibre : l'entropie S est maximale

$$(\text{équilibre mécanique}) \quad (3.44)$$

- **Equilibre mécanique :** (3.43) et (3.44)

$$(3.45)$$

- **Equilibre mécanique :**

Le premier principe et la condition d'équilibre du deuxième principe requièrent que les pressions des sous-systèmes aient la même valeur à l'équilibre mécanique.

- **Deuxième principe** : condition d'évolution : syst. isolé (3.40) dans (2.1)

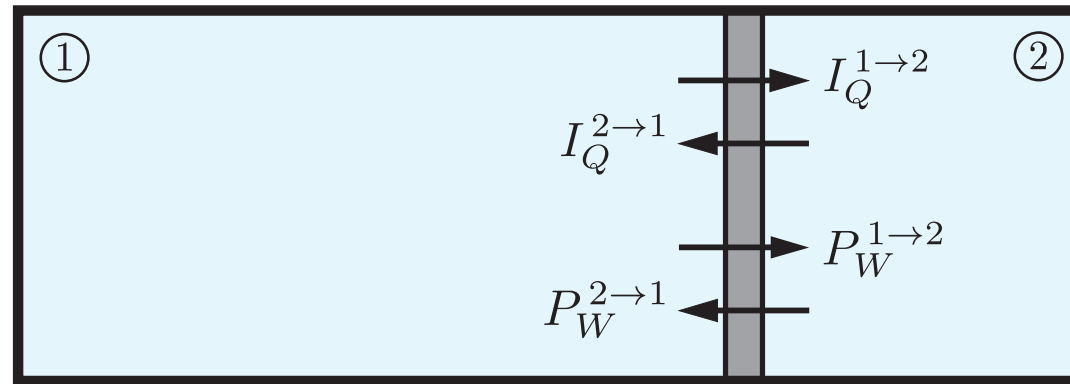
$$\Sigma_S = \dot{S} = \dot{S}_1 + \dot{S}_2 = I_S^{2 \rightarrow 1} + I_S^{1 \rightarrow 2} \geq 0 \quad (3.40)$$

- **Dérivée temporelle de l'entropie** :

$$\dot{S} = \frac{1}{T(S_1, V_1)} \left(p_1(S_1, V_1) - p_2(S_2, V_2) \right) \dot{V}_1 \quad (3.40)$$

- **Source d'entropie** : (3.40)

$$(3.46)$$



- **Source d'entropie :** $p_1 (S_1, V_1) \neq p_2 (S_2, V_2)$

$$\Sigma_S = \frac{1}{T(S_1, V_1)} \left(p_1 (S_1, V_1) - p_2 (S_2, V_2) \right) \dot{V}_1 > 0 \quad (3.46)$$

- **Déformation irréversible :**

① **Sous-système 2 $\rightarrow$ sous-système 1 :** (3.46)

② **Sous-système 1 $\rightarrow$ sous-système 2 :** (3.46)

La condition d'évolution du deuxième principe implique qu'une compression dans un système isolé soit effectuée par le sous-système avec la plus grande pression sur le sous-système avec la plus petite pression.

- **Source d'entropie :**

$$\Sigma_S = \frac{1}{T(S_1, V_1)} \left(p_1(S_1, V_1) - p_2(S_2, V_2) \right) \dot{V}_1 > 0 \quad (3.46)$$

- Au voisinage de l'état d'équilibre mécanique, la source d'entropie $\Sigma_S > 0$ doit être une forme quadratique définie positive de la différence de pression $p_1(S_1, V_1) - p_2(S_2, V_2)$.

$$(3.47)$$

- **Loi de Stokes :** (3.20) et (3.21) déformation irréversible (frottement)

$$(loi\ discrète) \quad (3.48)$$

où $\xi > 0$ est le coefficient de frottement thermoélastique de la paroi

- **Coefficient :**

$$(3.49)$$

- **Univers** : système thermodynamique constitué de deux sous-systèmes simples : le système à étudier (1) et l'environnement (2) (extérieur).
- **Notation** : pressions (3.50)

$$p(S, V) \equiv p_1(S_1, V_1) \quad \text{et} \quad p_{\text{ext}}(S_{\text{ext}}, V_{\text{ext}}) \equiv p_2(S_2, V_2) \quad \text{et} \quad \dot{V} \equiv \dot{V}_1$$

- **Source d'entropie** : univers (3.50) dans (3.46)

$$(3.51)$$

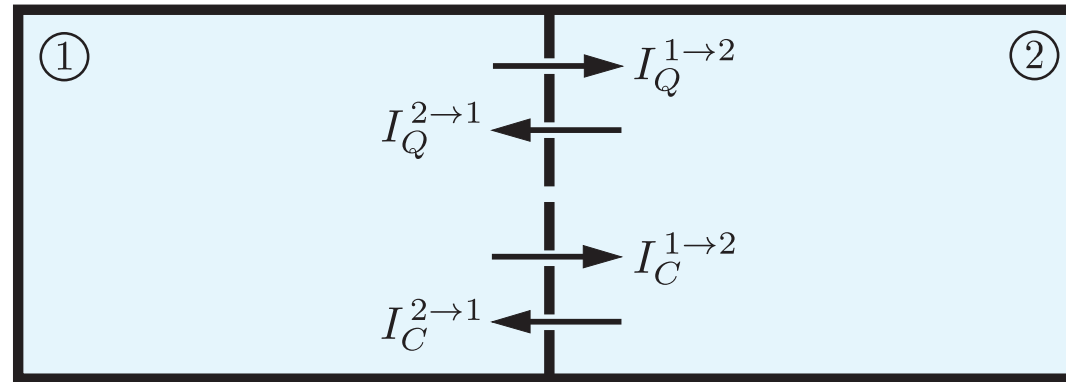
- **Loi de Stokes** : (3.50) dans (3.48)

$$(3.52)$$

Le terme $\xi \dot{V}$ correspond à une force de frottement par unité de surface qui décrit la déformation irréversible du système par l'environnement dû à la différence de pression $p(S, V) - p_{\text{ext}}(S_{\text{ext}}, V_{\text{ext}})$.

3.4 Paroi fixe, diatherme et perméable

- 3.4.1 Paroi fixe, diatherme et perméable - gaz
- 3.4.2 Transferts de chaleur et de matière
- 3.4.3 Equilibre chimique
- 3.4.4 Source d'entropie
- 3.4.5 Transfert irréversible de matière
- 3.4.6 Potentiels gravitationnel et chimique
- 3.4.7 Loi de Fick
- 3.4.8 Transfert irréversible de matière avec l'environnement



- **Système isolé - sous-systèmes simples** : 1 et 2 - gaz homogène
- **Paroi fixe** : pas de déformation
- **Transfert de chaleur** : courants de chaleur $I_Q^{1 \rightarrow 2}$ et $I_Q^{2 \rightarrow 1}$
- **Transfert de matière** : courants énergétiques de matière $I_C^{1 \rightarrow 2}$ et $I_C^{2 \rightarrow 1}$
- **Variables d'état extensives** :
 - ① **Entropies** : S_1 et S_2
 - ② **Nombres de moles** : N_1 et N_2

- **Nombre de moles** : variable d'état extensive

(3.53)

- **Dérivée temporelle du nombre de moles** : système fermé

(3.54)

- **Energie interne** : fonction d'état extensive

(3.55)

① **Système** : $U(S_1, S_2, N_1, N_2)$

② **Sous-système 1** : $U_1(S_1, N_1) \equiv U(S_1, N_1)$

③ **Sous-système 2** : $U_2(S_2, N_2) \equiv U(S_2, N_2)$

- **Dérivée temporelle de l'énergie interne** : système isolé

(3.56)

- **Système isolé :** (3.56)

(3.57)

- **Equilibre thermique :**

$$T(S_1, N_1) = T(S_2, N_2) \quad (\text{équilibre thermique}) \quad (3.58)$$

- **Premier principe :** sous-systèmes simples

- ① **Sous-système 1 :**

(3.59)

- ② **Sous-système 2 :**

(3.59)

- **Transferts de chaleur et de matière :** (3.59) dans (3.57)

(3.60)

- **Sources d'entropie :** sous-systèmes simples (2.26)

$$\Sigma_{S_1} = \Sigma_{S_2} = 0 \quad (3.8)$$

- **Equations de bilan de substances** : sous-systèmes simples (2.22)

- ① **Sous-système 1** : une seule substance (pas de réaction chimique)

(3.61)

- ② **Sous-système 2** : une seule substance (pas de réaction chimique)

(3.61)

- **Système fermé** : courants de substance (3.61) dans (3.54)

(3.62)

- **Premier principe** : sous-systèmes simples (3.8), (3.9), (3.60) et (3.61)

- ① **Sous-système 1** : (3.59)

(3.63)

- ② **Sous-système 2** : (3.59)

(3.63)

- **Premier principe** : sous-systèmes simples (3.35) dans (3.33)

- ① **Sous-système 1** :

$$\dot{U}_1(S_1, N_1) = T(S_1, N_1) I_S^{2 \rightarrow 1} + \mu_1(S_1, N_1) I^{2 \rightarrow 1} = I_Q^{2 \rightarrow 1} + I_C^{2 \rightarrow 1} \quad (3.63)$$

- ② **Sous-système 2** :

$$\dot{U}_2(S_2, N_2) = T(S_2, N_2) I_S^{1 \rightarrow 2} + \mu_2(S_2, N_2) I^{1 \rightarrow 2} = I_Q^{1 \rightarrow 2} + I_C^{1 \rightarrow 2} \quad (3.63)$$

- **Courants de chaleur** : entre les sous-systèmes simples (3.63)

- ① **Sous-système 1** :

$$I_Q^{2 \rightarrow 1} = T(S_1, N_1) I_S^{2 \rightarrow 1} \quad (3.64)$$

- ② **Sous-système 2** :

$$I_Q^{1 \rightarrow 2} = T(S_2, N_2) I_S^{1 \rightarrow 2} \quad (3.64)$$

- **Courants énergétiques de matière** : entre les sous-syst. simples (3.63)

- ① **Sous-système 1** :

$$(3.65)$$

- ② **Sous-système 2** :

$$(3.65)$$

- **Courants d'entropie** : sous-systèmes (3.63)

- ① **Sous-système 1** :

(3.66)

- ② **Sous-système 2** :

(3.66)

- **Dérivée temporelle de l'entropie** : (3.2), (3.9), (3.60), (3.62) et (3.66)

(3.67)

- **Différentielle de l'entropie** : $dS = \dot{S} dt$ et $dN_1 = \dot{N}_1 dt$

(3.68)

- **Inversion** : $U(S_1, S_2, N_1, N_2) \longrightarrow S(U_1, U_2, N_1, N_2)$

- **Différentielle de l'entropie :** (3.69)

$$dS(U_1, U_2, N_1, N_2) = \frac{1}{T(U_1, N_1)} \left(\mu_2(U_2, N_2) - \mu_1(U_1, N_1) \right) dN_1$$

- **Dérivée partielle de l'entropie :**

$$(3.70)$$

- **Deuxième principe :** condition d'équilibre : l'entropie S est maximale

$$(\text{équilibre chimique}) \quad (3.71)$$

- **Equilibre chimique :** (3.70) et (3.71)

$$(3.72)$$

- **Equilibre chimique :**

Le premier principe et la condition d'équilibre du deuxième principe requièrent que les potentiels chimiques des sous-systèmes aient la même valeur à l'équilibre chimique.

- **Deuxième principe** : condition d'évolution : syst. isolé (3.67) dans (2.1)

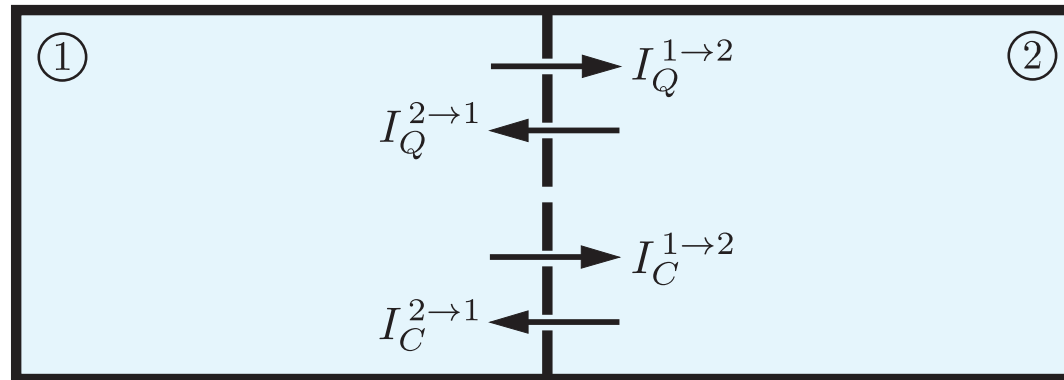
$$\Sigma_S = \dot{S} = \dot{S}_1 + \dot{S}_2 = I_S^{2 \rightarrow 1} + I_S^{1 \rightarrow 2} \geq 0 \quad (3.67)$$

- **Dérivée temporelle de l'entropie** :

$$\dot{S} = \frac{1}{T(S_1, N_1)} \left(\mu_2(S_2, N_2) - \mu_1(S_1, N_1) \right) I^{2 \rightarrow 1} \quad (3.67)$$

- **Source d'entropie** : (3.67)

$$(3.73)$$



- **Source d'entropie :** $\mu_1 (S_1, N_1) \neq \mu_2 (S_2, N_2)$

$$\Sigma_S = \frac{1}{T(S_1, N_1)} \left(\mu_2 (S_2, N_2) - \mu_1 (S_1, N_1) \right) I^{2 \rightarrow 1} > 0 \quad (3.73)$$

- **Transfert irréversible de matière :**

① **Sous-système 2 $\rightarrow$ sous-système 1 :** (3.73)

② **Sous-système 1 $\rightarrow$ sous-système 2 :** (3.73)

La condition d'évolution du deuxième principe implique que le transfert de matière ait lieu du sous-système avec le plus grand potentiel chimique vers le sous-système avec le plus petit potentiel chimique.

- **Analogie** : la notion de potentiel chimique est analogue à celle de potentiel gravitationnel.



- 1 **Potentiel gravitationnel** : énergie potentielle molaire mgh
 - 2 **Potentiel chimique** : énergie chimique molaire μ
- **Potentiel gravitationnel** : deux bassins remplis d'eau reliés par un canal ont des énergies potentielles molaires mgh_1 et mgh_2 . La différence de potentiel gravitationnel entre les deux bassins provoque l'écoulement de l'eau du bassin supérieur à hauteur h_2 vers le bassin inférieur à hauteur h_1 (i.e. $h_2 > h_1$).
 - **Potentiel chimique** : la différence de potentiel chimique provoque le transfert du gaz du sous-système à potentiel chimique supérieur μ_2 vers celui à potentiel chimique inférieur μ_1 (i.e. $\mu_2 > \mu_1$).

$$\Sigma_S = \frac{1}{T(S_1, N_1)} \left(\mu_2(S_2, N_2) - \mu_1(S_1, N_1) \right) I^{2 \rightarrow 1} > 0 \quad (3.73)$$

- $$\text{(loi discrète)} \quad (3.75)$$

- **Coefficient :** $\frac{1}{\sigma^2} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right)$ (3.76)



- 1 De l'hydrogène moléculaire H_2 est introduit à l'extérieur (sous-système 2) d'une membrane perméable enfermée dans une cloche en verre reliée à un tube en plastique (sous-système 1). Un liquide se trouve au bout du tube.
- 2 La différence entre le potentiel chimique de l'hydrogène à l'extérieur μ_2 et à l'intérieur μ_1 de la membrane donne lieu à un courant irréversible d'hydrogène vers l'intérieur de la membrane de diffusivité F ,

$$I^{2 \rightarrow 1} = F \frac{A}{\ell} \left(\mu_2 (S_2, N_2) - \mu_1 (S_1, N_1) \right)$$

- 3 La suppression du gaz dans le tube due à la diffusion de l'hydrogène moléculaire H_2 provoque le déplacement du liquide coloré dans le tube.

- **Univers** : système thermodynamique constitué de deux sous-systèmes simples : le système à étudier (1) et l'environnement (2) (extérieur).
- **Notation** : potentiel chimiques (3.77)

$$\mu(S, N) \equiv \mu_1(S_1, N_1) \quad \text{et} \quad \mu_{\text{ext}}(S_{\text{ext}}, N_{\text{ext}}) \equiv \mu_2(S_2, N_2) \quad \text{et} \quad I \equiv I^{2 \rightarrow 1}$$

- **Source d'entropie** : univers (3.77) dans (3.74)

(3.78)

- **Loi de Fick** : (3.77) dans (3.75)

(loi discrète) (3.79)

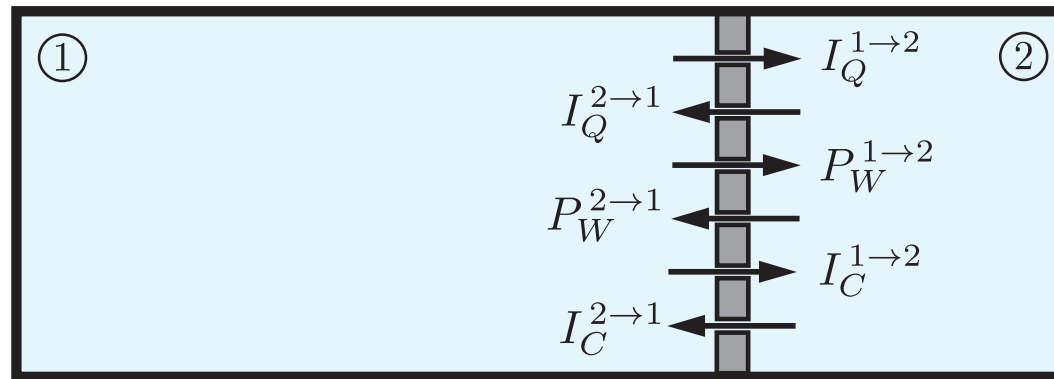
Le courant de substance I décrit le transfert irréversible de matière de l'environnement vers le système dû à la différence de potentiel chimique $\mu_{\text{ext}}(S_{\text{ext}}, N_{\text{ext}}) - \mu(S, N)$.

3.5 Paroi mobile, diatherme et perméable

3.5.1 Paroi mobile, diatherme et perméable - gaz

3.5.2 Evolution temporelle

3.5.3 Equilibre



- **Système isolé - sous-systèmes simples** : 1 et 2 - gaz homogène
- **Déformation** : puissances mécaniques $P_W^{1 \rightarrow 2}$ et $P_W^{2 \rightarrow 1}$
- **Transfert de chaleur** : courants de chaleur $I_Q^{1 \rightarrow 2}$ et $I_Q^{2 \rightarrow 1}$
- **Transfert de matière** : courants énergétiques de matière $I_C^{1 \rightarrow 2}$ et $I_C^{2 \rightarrow 1}$
- **Variables d'état extensives** :
 - ① **Entropies** : S_1 et S_2
 - ② **Volumes** : V_1 et V_2
 - ③ **Nombres de moles** : N_1 et N_2

- **Energie interne** : fonction d'état extensive

(3.81)

① **Système** : $U (S_1, S_2, V_1, V_2, N_1, N_2)$

② **Sous-système 1** : $U_1 (S_1, V_1, N_1) \equiv U (S_1, V_1, N_1)$

③ **Sous-système 2** : $U_2 (S_2, V_2, N_2) \equiv U (S_2, V_2, N_2)$

- **Dérivée temporelle de l'énergie interne** : système isolé (3.82)

- **Premier principe** : sous-systèmes simples

① **Sous-système 1** :

② **Sous-système 2** :

- **Dérivée temporelle de l'entropie : sous-systèmes simples**

- ① **Sous-système 1 : (3.80)**

- ② **Sous-système 2 : (3.80)**

- **Conditions : système**

- ① **Système isolé :**

$$\dot{U}_2 (S_2, V_2, N_2) = - \dot{U}_1 (S_1, V_1, N_1) \quad (3.83)$$

- ② **Système rigide :**

$$\dot{V}_2 = - \dot{V}_1 \quad (3.28)$$

- ③ **Système fermé :**

$$\dot{N}_2 = - \dot{N}_1 \quad (3.54)$$

- **Dérivée temp. de l'entropie** : (3.81), (3.83), (3.28), (3.54) dans (3.2)

(3.84)

- **Différentielles** : $dS = \dot{S} dt$, $dU_1 = \dot{U}_1 dt$, $dV_1 = \dot{V}_1 dt$ et $dN_1 = \dot{N}_1 dt$

$$\begin{aligned}
 dS = & \left(\frac{1}{T_1(S_1, V_1, N_1)} - \frac{1}{T_2(S_2, V_2, N_2)} \right) dU_1(S_1, V_1, N_1) \\
 & + \left(\frac{p_1(S_1, V_1, N_1)}{T_1(S_1, V_1, N_1)} - \frac{p_2(S_2, V_2, N_2)}{T_2(S_2, V_2, N_2)} \right) dV_1 \\
 & - \left(\frac{\mu_1(S_1, V_1, N_1)}{T_1(S_1, V_1, N_1)} - \frac{\mu_2(S_2, V_2, N_2)}{T_2(S_2, V_2, N_2)} \right) dN_1
 \end{aligned}
 \tag{3.85}$$

- **Inversion** : $U(S_1, S_2, V_1, V_2, N_1, N_2) \longrightarrow S(U_1, U_2, V_1, V_2, N_1, N_2)$

- Différentielle de l'entropie : (3.86)

$$dS(U_1, U_2, V_1, V_2, N_1, N_2) = \left(\frac{1}{T_1(U_1, V_1, N_1)} - \frac{1}{T_2(U_2, V_2, N_2)} \right) dU_1 \\ + \left(\frac{p_1(U_1, V_1, N_1)}{T_1(U_1, V_1, N_1)} - \frac{p_2(U_2, V_2, N_2)}{T_2(U_2, V_2, N_2)} \right) dV_1 \\ - \left(\frac{\mu_1(U_1, V_1, N_1)}{T_1(U_1, V_1, N_1)} - \frac{\mu_2(U_2, V_2, N_2)}{T_2(U_2, V_2, N_2)} \right) dN_1$$

- Dérivées partielles : (3.86)

(3.87)

- Deuxième principe : condition d'équilibre : l'entropie S est maximale

(équilibre) (3.88)

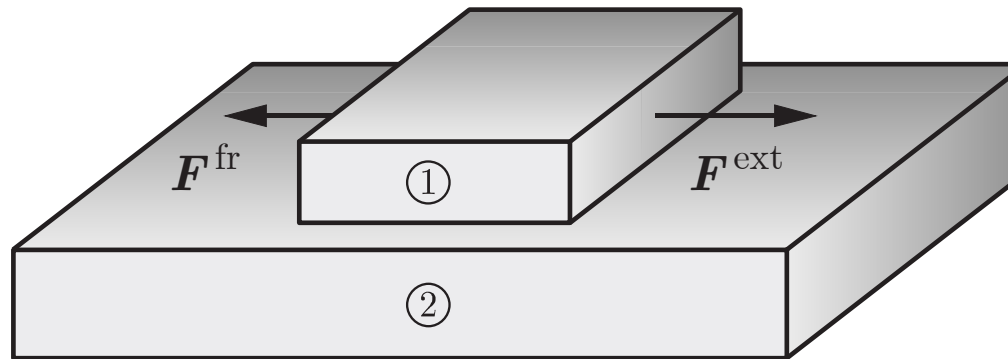
- **Equilibres** : thermique, mécanique et chimique (3.87) et (3.88)

$$\begin{aligned} & (\text{équilibre thermique}) \\ & (\text{équilibre mécanique}) \\ & (\text{équilibre chimique}) \end{aligned} \quad (3.89)$$

Lorsque le système est à l'équilibre, il est à l'équilibre thermique, mécanique et chimique. Cet équilibre est caractérisé par le fait que les grandeurs intensives conjuguées aux variables d'état extensives, à savoir la température, la pression et le potentiel chimique, ont la même valeur pour chaque sous-système.

3.6 Applications

- 3.6.1 Echauffement par frottement cinétique en translation
- 3.6.2 Echauffement par frottement cinétique en rotation
- 3.6.3 Source d'entropie entre plusieurs blocs



- **Système adiabatiquement fermé** : blocs 1 et 2 - sous-systèmes simples
- **Mouvement relatif** : le bloc mobile 1 est en mouvement à vitesse constante v_1 par rapport au bloc immobile 2.
- **Forces** : le bloc 1 est soumis à une force d'entraînement F^{ext} et à une force de frottement F^{fr} .
- **Equilibre thermique** : les blocs 1 et 2 sont à l'équilibre thermique à la même température T .
- **Energie interne** : l'énergie interne U du système est une fonction de la température T et du nombre N de moles de matière (chapitre 5),

(3.90)

- **Système non-simple** : ce système n'est pas simple car il n'existe pas de référentiel par rapport auquel l'énergie cinétique de translation s'annule.
- **Paroi** : l'interface entre les deux blocs est diatherme et imperméable
- **Variables d'état extensives** :
 - ① Quantité de mouvement : P_1
 - ② Entropies : S_1 et S_2
- **Energie** : système

(3.91)

- **Premier principe** :

(3.92)

- **Dérivée temporelle de l'énergie** : $P_1 = M_1 v_1 = \text{cste}$

(3.93)

- Dérivée temporelle de l'énergie interne : (3.92) et (3.93)

(3.94)

- Dérivée temporelle de l'énergie interne : (3.90)

(3.95)

- Dérivée temporelle de la température : (3.94) et (3.95)

(3.60)

- Premier principe : blocs 1 et 2 (3.6)

① Bloc 1 :

(3.97)

② Bloc 2 :

(3.97)

- **Premier principe** : système (3.97) dans (3.94)

(3.98)

- **Deuxième principe** : système adiabatiquement fermé (3.1) dans (3.94)

(3.99)

- **Théorème du centre de masse** : bloc 1

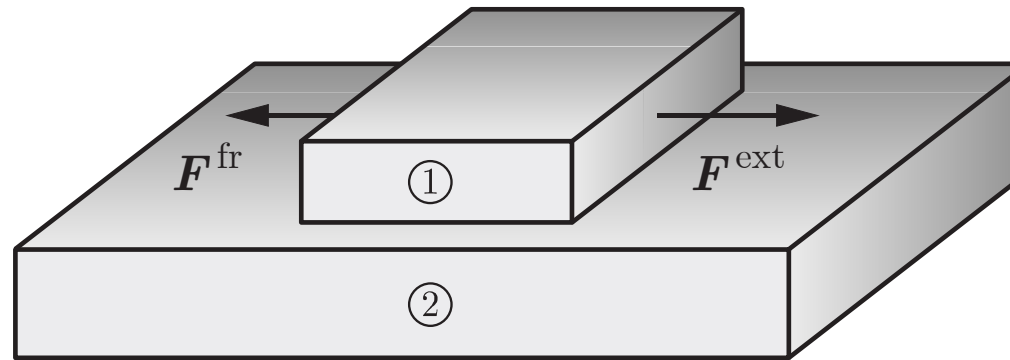
(3.100)

- **Bilan des forces** : bloc 1

(3.101)

- **Source d'entropie** :

(3.102)



- **Transfert de chaleur :**

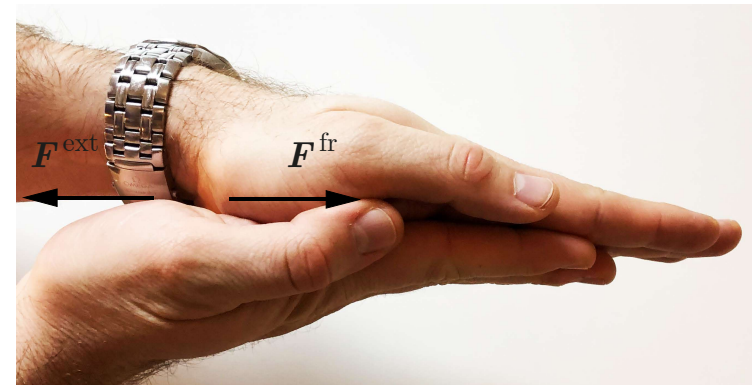
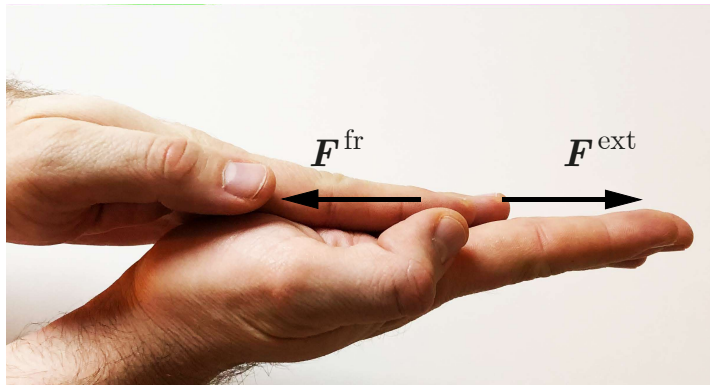
$$I_Q^{1 \rightarrow 2} + I_Q^{2 \rightarrow 1} = \mathbf{F}^{\text{ext}} \cdot \mathbf{v}_1 = -\mathbf{F}^{\text{fr}} \cdot \mathbf{v}_1 \quad (3.98)$$

Les courants de chaleur $I_Q^{1 \rightarrow 2}$ et $I_Q^{2 \rightarrow 1}$ ne sont pas opposés car la chaleur est générée par frottement dû au mouvement relatif de translation à l'interface entre les blocs.

- **Source d'entropie :**

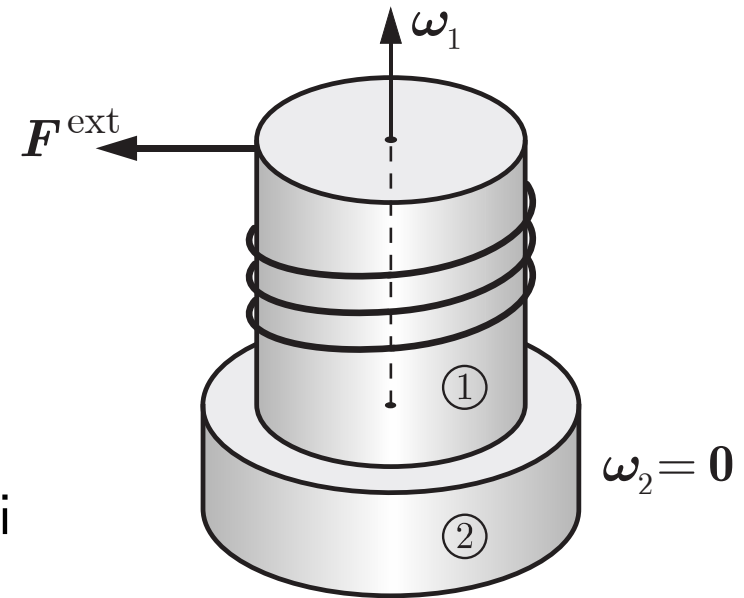
$$\Sigma_S = -\frac{\mathbf{F}^{\text{fr}} \cdot \mathbf{v}_1}{T} > 0 \quad (3.102)$$

La source d'entropie Σ_S est entièrement due à la force de frottement cinétique $\mathbf{F}^{\text{fr}}$ entre les deux blocs. Comme les blocs sont des systèmes simples, ils ne contribuent pas séparément à la dissipation.



- Les mains peuvent être considérées comme un système constitué de deux blocs rigides et imperméables en contact diatherme.
- En exerçant une force d'entraînement F^{ext} de norme constante sur la main supérieure mobile 1, elle subit une force de frottement cinétique F^{fr} de norme constante, exercée par la main inférieure immobile 2, qui s'oppose au mouvement relatif.
- La dérivée temporelle de la température $\dot{T}$ du système est proportionnelle à la norme de la vitesse relative v_1 de la main supérieure.

- **Système adiabatiquement fermé :**
cylindres 1 et 2 - sous-systèmes simples
- **Mouvement relatif :** le cylindre mobile 1 est en mouvement à vitesse angulaire constante ω_1 par rapport au cylindre immobile 2.
- **Moments de forces :** le cylindre 1 est soumis à une force d'entraînement F^{ext} qui génère un moment de force M^{ext} et à un moment de force de frottement M^{fr} .
- **Equilibre thermique :** les cylindres 1 et 2 sont à l'équilibre thermique à la même température T .
- **Energie interne :** l'énergie interne U du système est une fonction de la température T et du nombre N de moles de matière (chapitre 5),



(3.103)

- **Système non-simple** : ce système n'est pas simple car il n'existe pas de référentiel par rapport auquel l'énergie cinétique de rotation s'annule.
- **Paroi** : l'interface entre les deux cylindres est diatherme et imperméable
- **Variables d'état extensives** :
 - ① **Moment cinétique** : L_1
 - ② **Entropies** : S_1 et S_2
- **Energie** : système

(3.104)

- **Premier principe** :

(3.105)

- **Moment de force extérieure** : vecteur rayon $\mathbf{R}_1$ du cylindre mobile 1

(3.106)

- **Dérivée temporelle de l'énergie** : $L_1 = I_1 \omega_1 = \text{cste}$

(3.107)

- Dérivée temporelle de l'énergie interne : (3.105) - (3.107) : (3.108)

- Dérivée temporelle de l'énergie interne : (3.109)

(3.73)

- Dérivée temporelle de la température : (3.108) et (3.109)

(3.110)

- Premier principe : cylindres 1 et 2

① Cylindre 1 :

(3.111)

② Cylindre 2 :

(3.111)

- **Premier principe** : système (3.111) dans (3.108)

(3.112)

- **Deuxième principe** : système adiabatiquement fermé (3.1) dans (3.108)

(3.113)

- **Théorème du moment cinétique** : cylindre 1

(3.114)

- **Bilan des moments de force** : cylindre 1

(3.115)

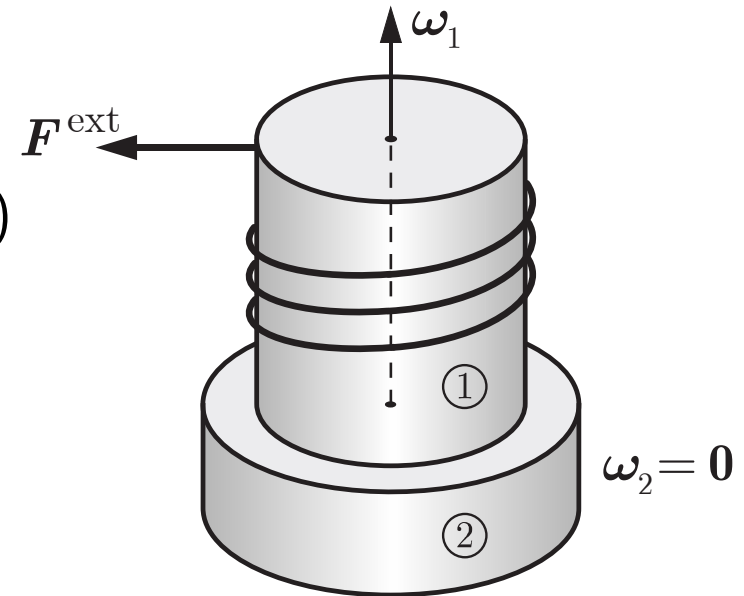
- **Source d'entropie** :

(3.116)

- **Système adiabatiquement fermé :**
cylindres 1 et 2 - sous-systèmes simples

$$I_Q^{1 \rightarrow 2} + I_Q^{2 \rightarrow 1} = -M^{\text{fr}} \cdot \omega_1 \quad (3.112)$$

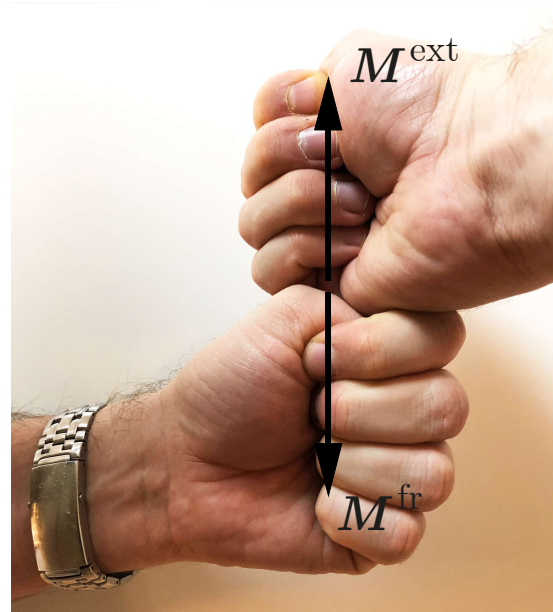
Les courants de chaleur $I_Q^{1 \rightarrow 2}$ et $I_Q^{2 \rightarrow 1}$ ne sont pas opposés car la chaleur est générée par frottement dû au mouvement relatif de rotation à l'interface entre les cylindres.



- **Source d'entropie :**

$$\Sigma_S = - \frac{M^{\text{fr}} \cdot \omega_1}{T} > 0 \quad (3.116)$$

La source d'entropie Σ_S est entièrement due au moment de force de frottement cinétique M^{fr} entre les deux cylindres. Comme les cylindres sont des systèmes simples, ils ne contribuent pas séparément à la dissipation.



- Les poings peuvent être considérés comme un système constitué de deux cylindres rigides et imperméables en contact diatherme.
- En exerçant un moment de force d'entraînement M^{ext} de norme constante sur le poing supérieur mobile 1, il subit un moment de force de frottement cinétique M^{fr} de norme constante, exercée par le poing inférieur immobile 2, qui s'oppose au mouvement relatif.
- La dérivée temporelle de la température $\dot{T}$ du système est proportionnelle à la norme de la vitesse angulaire relative ω_1 du poing supérieure.

- **Système** : isolé constitué de n sous-systèmes simples rigides (blocs)
- **Parois** : les interfaces entre les blocs sont diathermes et perméables

- ① **Parois fixes** : pas de déformation

$$P_W^{i \rightarrow j} = 0 \quad \text{où} \quad i, j = 1, \dots, n$$

- ② **Transferts de chaleur** : courants de chaleur $I_Q^{i \rightarrow j}$ où $i, j = 1, \dots, n$

- ③ **Transferts de matière** : courants énergétiques de matière $I_C^{i \rightarrow j}$

$$\text{où } i, j = 1, \dots, n$$

- **Variables d'état extensives** :

- ① **Entropies** : S_i où $i = 1, \dots, n$

- ② **Nombre de moles** : N_i où $i = 1, \dots, n$

- **Interaction entre les blocs** : les courants décrivant les transferts de chaleur et de matière entre des blocs qui n'ont pas de parois communes sont nuls.

- **Premier principe** : bloc i où $i = 1, \dots, n$ (3.117)

- **Auto-transfert** : de chaleur et de matière nuls

(3.118)

- **Equation de bilan d'entropie** : bloc i où $i = 1, \dots, n$

(3.119)

- **Equation de bilan de substance** : bloc i où $i = 1, \dots, n$

(3.120)

- **Premier principe** : (3.119) et (3.120) dans (3.117)

(3.121)

- **Courant de chaleur** : bloc j vers bloc i

(3.122)

- **Courant énergétique de matière** : bloc j vers bloc i

(3.123)

- **Courant d'entropie** : bloc j vers bloc i (3.121)

(3.124)

- **Deuxième principe** : système isolé (3.2) et (3.119) dans (2.1)

(3.125)

- **Source d'entropie** : système isolé (3.124) dans (3.125)

(3.126)

- **Système isolé** : (1.47)

(3.127)

- **Premier principe** : (3.117) et (3.118) dans (3.127)

(3.128)

- Antisymétrie des courants : (3.128)

(3.129)

- Système fermé : (3.54)

(3.130)

- Bilan de substance : (3.120) dans (3.130)

(3.131)

- Antisymétrie du courant de substance : (3.131)

(3.132)

- **Source d'entropie :**

$$\Sigma_S = \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{T_i(S_i, N_i)} \left(I_Q^{j \rightarrow i} + I_C^{j \rightarrow i} \right) - \sum_{i,j=1}^n \frac{\mu_i(S_i, N_i)}{T_i(S_i, N_i)} I^{j \rightarrow i} \quad (3.126)$$

- **Antisymétrie des courants :**

$$I_Q^{i \rightarrow j} + I_C^{i \rightarrow j} = - I_Q^{j \rightarrow i} - I_C^{j \rightarrow i} \quad (3.129)$$

- **Antisymétrie du courant de substance :**

$$I^{i \rightarrow j} = - I^{j \rightarrow i} \quad (3.132)$$

- **Source d'entropie :** (3.129) et (3.132) dans (3.126)

$$(3.133)$$

L'équation (3.133) est nécessaire pour analyser la thermodynamique d'une cellule thermoélectrochimique (chapitre 8).

- **Source d'entropie :**

$$\begin{aligned} \Sigma_S = & \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \left(\frac{1}{T_i(S_i, N_i)} - \frac{1}{T_j(S_j, N_j)} \right) \left(I_Q^{j \rightarrow i} + I_C^{j \rightarrow i} \right) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \left(\frac{\mu_i(S_i, N_i)}{T_i(S_i, N_i)} - \frac{\mu_j(S_j, N_j)}{T_j(S_j, N_j)} \right) I^{j \rightarrow i} \end{aligned} \quad (3.133)$$

- **Courant énergétique de matière :** bloc j vers bloc i

$$I_C^{j \rightarrow i} = \mu_i(S_i, N_i) I^{j \rightarrow i} \quad (3.123)$$

- **Source d'entropie :** (3.123) dans (3.133)

$$(3.134)$$

- **Source d'entropie :** (3.123) dans (3.133)

$$\begin{aligned} \Sigma_S = & \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \left(\frac{1}{T_i(S_i, N_i)} - \frac{1}{T_j(S_j, N_j)} \right) I_Q^{j \rightarrow i} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{T_j(S_j, N_j)} \left(\mu_j(S_j, N_j) - \mu_i(S_i, N_i) \right) I^{j \rightarrow i} \end{aligned} \quad (3.134)$$

- **Symétrisation :** $I^{i \rightarrow j} = -I^{j \rightarrow i}$ (3.132)

- **Source d'entropie :**

(3.135)

- **Source d'entropie** : système

$$\begin{aligned} \Sigma_S = & \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \left(\frac{1}{T_i(S_i, N_i)} - \frac{1}{T_j(S_j, N_j)} \right) I_Q^{j \rightarrow i} \\ & + \frac{1}{4} \sum_{i,j=1}^n \left(\frac{1}{T_i(S_i, N_i)} + \frac{1}{T_j(S_j, N_j)} \right) \left(\mu_j(S_j, N_j) - \mu_i(S_i, N_i) \right) I^{j \rightarrow i} \end{aligned} \quad (3.135)$$

- **Source d'entropie** : somme des sources d'entropie entre les blocs

$$(3.136)$$

- **Source d'entropie** : entre les blocs i et j

$$(3.137)$$

1 Loi de Fourier : blocs diathermes fermés

- Blocs fermés : où $i, j = 1, \dots, n$

(3.138)

- Source d'entropie : (3.137) et (3.138) dans (3.136)

(3.139)

2 Loi de Fick : blocs isothermes ouverts

- Blocs à l'équilibre thermique : où $i, j = 1, \dots, n$

(3.140)

- Blocs isothermes : où $i, j = 1, \dots, n$

(3.141)

- Source d'entropie : (3.137), (3.140) et (3.141) dans (3.136)

(3.142)