

3 Thermodynamique de sous systèmes simples

La thermodynamique des systèmes simples ne permet pas de décrire des transferts irréversibles de chaleur et de matière et des déformations irréversibles. Nous devons alors diviser le système en sous systèmes simples qui sont caractérisées par leur paroi comportant certaines caractéristiques. Leurs états sont définis par les variables d'état, l'évolution temporelle est caractérisée par les fonctions d'état et les déformations et transferts sont décrits par les courants et les puissances.

Avant de commencer à étudier les parois, nous vous conseillons de revoir rapidement la section 1.1 qui donne les définitions nécessaires.

3.1 Paroi fixe, diatherme, imperméable

En premier lieu, il est possible de se représenter ce système grâce au schéma de la figure 1:

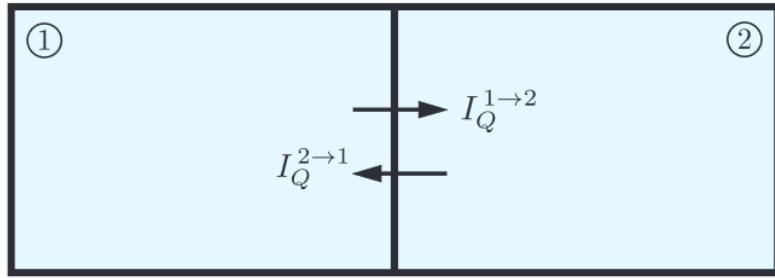


Figure 1: schéma d'un système à paroi fixe, diatherme et imperméable

Rappelons tout d'abord que l'énergie interne ainsi que l'entropie sont des variables d'état extensives donc $S = S_1 + S_2$ (resp U) ou 1 et 2 désignent les sous systèmes correspondants. Le système étant isolé, $\dot{U} = 0$. Dans chaque sous systèmes, il est alors possible de noter:

$$\dot{U}_1(S_1) = T_1(S_1)\dot{S}_1 = I_Q^{2\rightarrow 1} = I_Q^{1\rightarrow 2} \quad (\text{resp } 2) \quad (16)$$

et après quelques calculs simples (voir slides 11-13 pour précisions mais il est bien de le retrouver par sois même au moins une fois), il est alors possible de trouver:

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{1}{T_1(U_1)} - \frac{1}{T_2(U_2)} = 0 \quad \rightarrow \quad T_1(U_1) = T_2(U_2) \quad (17)$$

Cela montre alors qu'à l'équilibre, les températures des deux systèmes doivent être identiques. De plus, 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.

Pour ce système, il est possible d'écrire la **Source d'entropie** comme:

$$\Sigma_S = \left(\frac{1}{T_1(S_1)} - \frac{1}{T_2(S_2)} \right) I_Q^{2 \rightarrow 1} \geq 0 \quad (18)$$

Et au voisinage de l'équilibre thermique, la source d'entropie doit être de la forme quadratique, soit:

$$\Sigma_S = A_Q \left(\frac{1}{T_1(S_1)} - \frac{1}{T_2(S_2)} \right)^2 > 0 \quad A_Q = \frac{\kappa A}{l T_1(S_1) T_2(S_2)} \quad (19)$$

Où κ est la conductivité thermique, A est l'aire de la paroi et l est l'épaisseur de celle-ci. On en déduit alors une loi discrète appelée la **Loi de Fourier**:

$$\kappa \frac{A}{l} \left(T_1(S_1) T_2(S_2) \right) \quad (20)$$

Pour les autres systèmes présentés au cours, nous nous tiendrons à relever les points importants sans faire tout un descriptif comme dans la section précédente.

3.2 Paroi mobile, diatherme, imperméable

Le système dont nous parlons ici peut être représenté par la figure 2.

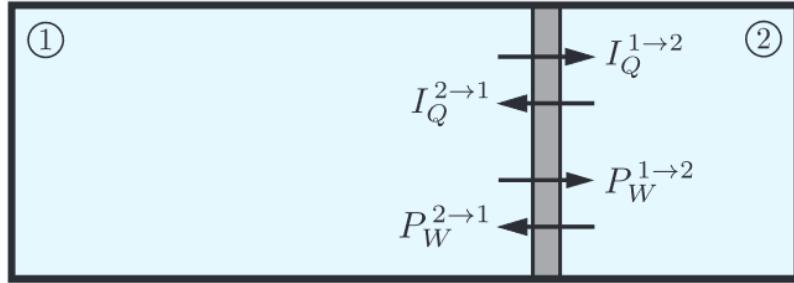


Figure 2: schéma d'un système à paroi mobile, diatherme et imperméable

On rappelle qu'une paroi imperméable veut dire qu'elle ne permet pas d'échange de matière, alors $I_C = 0$. Nous avons néanmoins des déformations et des transferts de chaleur, pouvant influer sur l'énergie interne de chaque sous systèmes, ce qui se traduit pour un système fermé (conservation de l'énergie interne) comme ici par l'équation suivante:

$$P_W^{1 \rightarrow 2} + I_Q^{1 \rightarrow 2} = -P_W^{2 \rightarrow 1} - I_Q^{2 \rightarrow 1} \quad (21)$$

On rappelle aussi que l'on peut écrire $\dot{U} = T\dot{S} - p\dot{V} = P_W - I_Q$ pour ce système (cf eq14).

On peut aussi isoler la puissance mécanique $P_W^{2 \rightarrow 1} = -p_1(S_1, V_1)\dot{V}_1$ (resp 2). Après quelques calculs que vous pourrez retrouver slides 24-25 du cours, nous trouverons alors que:

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{1}{T(U_1, V_1)} (p_1(U_1, V_1) - p_2(U_2, V_2)) \quad (= 0 \text{ à l'équilibre}) \quad (22)$$

Ce qui nous prouve alors bien que l'**équilibre mécanique** se traduit bien par le fait que $p_1(U_1, V_1) = p_2(U_2, V_2)$.

La **source d'entropie** peut ainsi s'écrire comme:

$$\Sigma_S = \dot{S} = \frac{1}{T(U_1, V_1)} (p_1(S_1, V_1) - p_2(S_2, V_2))\dot{V}_1 \geq 0 \quad (23)$$

et en utilisant cette équation et le second principe de la thermodynamique il vient alors qu'une compression dans un système isolé doit s'effectuer par le sous-système avec la plus grande pression sur le sous-système avec la plus petite pression. Au **voisinage de l'état d'équilibre mécanique**, nous avons alors (comme dans la partie précédente):

$$\Sigma_S = A_W (p_1(S_1, V_1) - p_2(S_2, V_2))^2 = \xi \dot{V}_1 > 0 \quad A_W = \frac{1}{\xi T(S_1, V_1)} > 0 \quad (24)$$

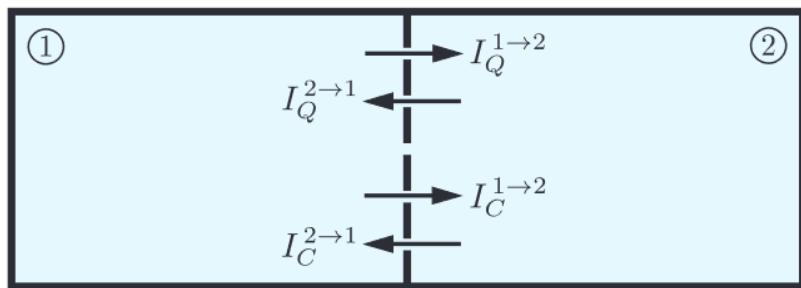
d'où on tire la **loi de Stokes**:

$$p_1(S_1, V_1) - p_2(S_2, V_2) = \xi \dot{V}_1 \quad (\rightarrow p(S, V) - p_{ext}(S_{ext}, V_{ext}) = \xi \dot{V}) \quad (25)$$

Où ξ est le **coefficent de frottement thermoélastique de la paroi**

3.3 Paroi fixe, diatherme, perméable

Le système étudié dans cette partie peut être représenté par la figure 4.



Précisons que le système globale est fermé et isolé. Nous noterons que étant donné que la paroi est fixe, nous avons ici que $P_W^{i \rightarrow j} = 0$ et la paroi perméable nous dit que $\dot{N}_1 = -\dot{N}_2$.

Nous pouvons écrire l'équation bilan de ce système comme:

$$\dot{N}_1 = I_1 + \Sigma_S = I^{1 \rightarrow 2} = \frac{I_C^{1 \rightarrow 2}}{\mu_1(S_1, N_1)} \text{ (resp 2)} \quad (26)$$

Ainsi par le premier principe de la thermodynamique, il est possible d'écrire la variation de l'énergie libre \dot{U} comme:

$$\dot{U}_1(S_1, N_1) = T(S_1, N_1)I_S^{2 \rightarrow 1} + \mu_1(S_1, N_1)I^{2 \rightarrow 1} = I_Q^{2 \rightarrow 1} + I_C^{2 \rightarrow 1} \quad (27)$$

On peut alors noter la dérivée temporelle de l'entropie

$$dS = \frac{1}{T(S_1, N_1)} (\mu_2(S_2, N_2) - \mu_1(S_1, N_1)) dN_1 \quad (28)$$

Par ailleurs, selon le second principe de la thermodynamique, l'entropie doit être maximale à l'équilibre, alors $\frac{\partial S}{\partial N_1} = 0$ qui est satisfait lorsque $\mu_1(U_1, N_1) = \mu_2(U_2, N_2)$, alors l'équilibre du système requièrent que les potentiels chimiques des sous-systèmes aient la même valeur à l'équilibre chimique. Ensuite, comme dans les précédentes sous parties, en calculant la variable Σ_S , nous pouvons en déduire que 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.

Après quelques calculs, nous trouvons rapidement que au voisinage de l'équilibre chimique, on trouve:

$$\Sigma_S = A_C (\mu_2(S_2, N_2) - \mu_1(S_1, N_1))^2 > 0 \quad A_C = \frac{FA}{lT(S_1, N_1)} \quad (29)$$

Ou nous trouvons alors la **loi de Fick** (qui est une loi discrète):

$$I^{2 \rightarrow 1} = F \frac{A}{l} (\mu_2(S_2, N_2) - \mu_1(S_1, N_1)) \quad (30)$$

Avec F le coefficient de diffusion de la paroi.

3.4 Paroi mobile, diatherme et perméable

Le système étudié dans cette partie peut être représenté par la figure 4. (Ouai c'est la même formulation que la partie d'avant mais je fais plus d'effort mdr)

Ici on a alors:

$$\dot{U}_1(S_1, V_1, N_1) = T_1(S_1, V_1, N_1)\dot{S}_1 - p_1(S_1, V_1, N_1)\dot{V}_1 + \mu_1(S_1, V_1, N_1)\dot{N}_1 \quad (31)$$

$$\dot{S}_1 = \frac{1}{T_1(S_1, V_1, N_1)} (\dot{U}_1(S_1, V_1, N_1) + p_1(S_1, V_1, N_1)\dot{V}_1 - \mu_1(S_1, V_1, N_1)\dot{N}_1) \quad (32)$$

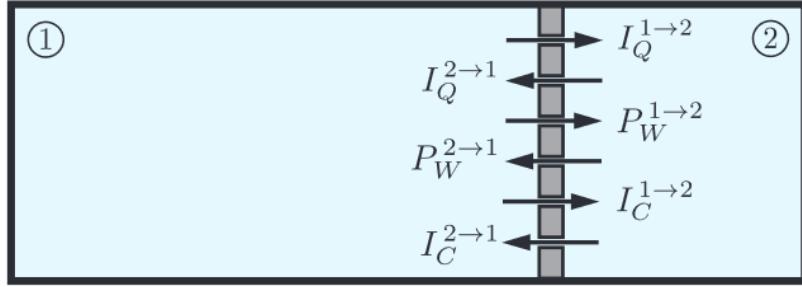


Figure 4: schéma d'un système à paroi mobile, diatherme et perméable

Ainsi, grâce à l'équation 32 et quelques manipulations similaires, nous pouvons trouver que pour que les conditions d'équilibre soient satisfaites, il faudrait nous faudrait:

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = 0 \quad \frac{\partial S}{\partial V_1} = 0 \quad \frac{\partial S}{\partial N_1} = 0 \quad (33)$$

Lorsqu'un système comme celui-ci est à l'équilibre, il est alors **simultanément** à l'équilibre **thermique, mécanique et chimique**.

3.5 Applications

Regardons pour commencer **un système constitué de 2 blocs superposés**

L'**énergie interne** U est une fonction de la température T et du nombre N de moles de matière, on peut l'écrire comme $U = C_V T = 3NRT$ avec C_V la capacité thermique isochore.

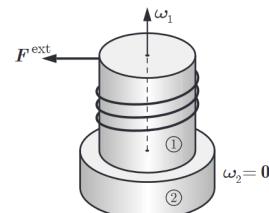
Un système est **non simple** si il n'existe pas de référentiel par rapport auquel l'énergie cinétique de translation s'annule.

Par la définition de l'énergie vu en cours de mécanique, on peut écrire que $\dot{E}(\mathbf{P}_1, S_1, S_2) = P^{\text{ext}} = \mathbf{F}^{\text{ext}} \cdot \mathbf{v}_1$ alors en utilisant de plus la dérivée temporelle de l'énergie interne $\dot{U} = 3NRT\dot{T} = \mathbf{F}^{\text{ext}} \cdot \mathbf{v}_1$ on peut alors écrire le **taux d'accroissement de la température**

$$\dot{T} = \frac{\mathbf{F}^{\text{ext}} \cdot \mathbf{v}_1}{3NR} = \frac{\dot{E}}{3NR} > 0 \quad (34)$$

Rappelons que dans un système adiabatiquement fermé, $\dot{S} = \Sigma_S = \frac{\dot{E}}{T} > 0$.

Regardons maintenant un système constitué de **2 cylindres superposés en rotation à des vitesses angulaires différentes**.



16 Figure 5: Schéma du montage constitué de 2 cylindres

On pourra alors exprimer l'énergie du système comme

$$E(\mathbf{L}_1, S_1, S_2) = \frac{1}{2} \mathbf{L}_1 \cdot \omega_1 + U(S_1, S_2) \quad (35)$$

Avec \mathbf{L}_1 le moment cinétique du cylindre et ω_1 la vitesse angulaire relatif du 1er cylindre par rapport au second. En utilisant la même méthode que dans le premier exemple, on trouvera alors que le taux d'accroissement de la température s'exprimera comme:

$$\dot{T} = \frac{\mathcal{R}_1 \times \mathbf{F}^{\text{ext}}) \cdot \omega_1}{3NR} = \frac{\dot{E}(\mathbf{L}_1, S_1, S_2)}{3NR} > 0 \quad (36)$$

Le reste des applications utilisent des **notions de mécanique** ainsi que des notions de **thermodynamique expliqués plus haut** dans ce document et sera donc laissé à faire par l'étudiant.